PUBBLICAZIONI DEGLI ARCHIVI DI STATO
SAGGI 74

CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE LEGATORIA E RESTAURO
DEGLI ARCHIVI DI STATO

CHIMICA E BIOLOGIA APPLICATE ALLA CONSERVAZIONE DEGLI ARCHIVI

MINISTERO PER I BENI E LE ATTIVITÀ CULTURALI
DIREZIONE GENERALE PER GLI ARCHIVI
2002

DIREZIONE GENERALE PER GLI ARCHIVI
SERVIZIO DOCUMENTAZIONE E PUBBLICAZIONI ARCHIVISTICHE

Direttore generale per gli archivi: Salvatore Italia
Direttore del Servizio: Antonio Dentoni-Litta

Comitato per le pubblicazioni: Salvatore Italia, *presidente*, Paola Carucci, Antonio Dentoni-Litta, Ferruccio Ferruzzi, Cosimo Damiano Fonseca, Guido Melis,, Claudio Pavone, Leopoldo Puncuh, Isabella Ricci, Antonio Romiti, Isidoro Soffietti, Giuseppe Talamo, Lucia Fauci Moro, *segretaria*.

© 2002 Ministero per i beni e le attività culturali
Direzione generale per gli archivi
ISBN 88-7125-236-5
Vendita: Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - Libreria dello Stato
Piazza Verdi, 10, 00198 Roma

Stampato da Union Printing S.p.A., Roma

SOMMARIO

I MATERIALI DI ARCHIVIO
CARTA, PERGAMENA, MEDIAZIONI GRAFICHE, FOTOGRAFIE

La carta

ORIETTA MANTOVANI: *Storia e fabbricazione della carta* 9

GIANCARLO IMPAGLIAZZO-DANIELE RUGGIERO:
Struttura e composizione della carta 25
La carta: caratteristiche fisiche e tecnologiche 43

La pergamena

MARIA TERESA TANASI: *Storia e manifattura della pergamena* 57
Struttura e composizione della pergamena 69
La pergamena: caratteristiche fisiche e tecnologiche 75

Le mediazioni grafiche

LORENA BOTTI-DANIELE RUGGIERO:
Le miniature: generalità e materiali costitutivi 89

DANIELE RUGGIERO:
Gli inchiostri antichi per scrivere 109
Gli inchiostri moderni per scrivere 141

Le fotografie

LUCIANO RESIDORI:
I materiali fotografici: cenni di storia, fabbricazione e manifattura 163
Struttura e composizione dei materiali fotografici 217
Caratteristiche sensitometriche dei materiali fotografici 271

IL DETERIORAMENTO

Il deterioramento di natura chimica

ORIETTA MANTOVANI: *Degradazione del materiale cartaceo* 297

MARIA TERESA TANASI:
Il deterioramento di natura chimica della pergamena 321

Lorena Botti-Daniele Ruggiero:
Le miniature: cause di danno e metodologie di intervento 331

Luciano Residori:
Il deterioramento dei materiali fotografici: aspetti chimico-fisici 349

Maria Grazia Altibrandi:
Il deterioramento di natura biologica 363
I microrganismi 367

Elena Ruschioni-Eugenio Veca: *L'entomologia negli archivi* 381

Elena Ruschioni: *I roditori e i volatili nei depositi di archivio* 399

Donatella Matè: *Il biodeterioramento dei supporti archivistici* 407

LA CONSERVAZIONE

La prevenzione

Mauro Scorrano:
La prevenzione: impostazione di un programma di tutela dei beni archivistici 429

Maria Teresa Tanasi: *La prevenzione al degrado chimico* 443

Giuseppe Arruzzolo: *La prevenzione al degrado biologico* 457

Donatella Matè-Luciano Residori: *La conservazione delle fotografie* 475

La cura

Lorena Botti-Daniele Ruggiero: *La chimica nel restauro: la carta* 489

Maria Teresa Tanasi: *La chimica nel restauro: la pergamena* 521

Luciano Residori: *Deacidificazione di massa* 531

Giovanni Marinucci: *Derattizzazione e disinfestazione da volatili* 543

Maria Carla Sclocchi:
La disinfezione e la disinfestazione dei supporti archivistici 557

I MATERIALI DI ARCHIVIO

CARTA, PERGAMENA, MEDIAZIONI GRAFICHE, FOTOGRAFIE

LA CARTA

Storia e fabbricazione della carta

La funzione esercitata dalla carta, in misura sempre crescente nei secoli, è quella di immagazzinare messaggi per il progresso dell'umanità.

Il primo manoscritto di carta datato 150 d.C. venne rinvenuto vicino alla grande muraglia cinese.

Si racconta, infatti, che nel 105 d.C, un ministro della pubblica istruzione, di nome Ts'ai L'un, ebbe l'idea di come fabbricare la carta, dopo aver osservato una sospensione di fibre vegetali galleggiare sulla superficie dell'acqua, in alcune anse di un fiume dove usualmente gli abitanti di quel posto andavano a lavare i loro panni. Evidentemente le fibre di cellulosa si staccavano dai cenci di lino, di cotone e di canapa, riunendosi in feltri sulla superficie dell'acqua. L'osservazione di quei feltri galleggianti fu l'inizio dell'elaborazione e della messa a punto delle tecniche per formare fogli di carta, supporto rivoluzionario per scrivere, dopo la pergamena ed il papiro.

Così si assegna alla Cina la priorità della straordinaria scoperta della carta.

Quel primo manoscritto oggi è conservato nel British Museum.

Una delle prime descrizioni in lingua italiana sull'abilità dei cinesi a fabbricare la carta è attribuita a Marco Polo in un capitolo del suo *Milione*. Durante la sua permanenza in Cina, tra le tante meraviglie e novità che lo avevano affascinato, Marco Polo ricorda le banconote cartacee che venivano fatte circolare in tutto l'impero per volontà di Kubilaykhan e a tal proposito si leggono dallo scritto del famoso viaggiatore veneziano i seguenti versi: "*fa' prendere scorza d'un albore ch'a nome gelso e l'albore le cui foglie mangiano li vermi che fanno la seta e cogliono la buccia sottile che è tra la buccia grossa e legno dentro, e di quella buccia per fare carta come di bambagia*".

Probabilmente Marco Polo accenna alla materia con cui viene fabbricata la carta valori, un tipo di carta quindi molto pregiato, ma al tempo di Ts'Ai Lun, ministro dell'imperatore Ho-ti, riuscivano a fabbricare la carta da vari vegetali come la paglia di tè o di riso, la canna di bambù e gli stracci di canapa. I materiali venivano lasciati a macerare e poi battuti a lungo in mortai di pietra con pestelli di legno per ottenere la pasta di cellulosa da cui ricavare fogli.

Sembra che i cinesi abbiano mantenuto segreta la lavorazione della carta per molto tempo e che questa tecnica si sia diffusa in Corea prima ed in Giappone poi, solo nel VII secolo. Nell'VIII secolo la appresero anche in Asia centrale,

a Samarcanda, e da qui gli Arabi la introdussero nel Medio oriente e poi nel Mediterraneo. Gli arabi introdussero alcune innovazioni nella fabbricazione della carta. Utilizzavano come materia prima stracci di canapa e lino che loro ricavavano anche dalle bende delle mummie rinvenute nelle tombe egiziane, diversificarono il sistema di collatura usando la colla d'amido ricavata da riso e da grano mentre i cinesi utilizzavano una gomma derivata da alcune specie di licheni esistenti nel proprio territorio. Più tardi, intorno al 1200 questo tipo di collatura venne vietato nella città di Padova, sotto il dominio di Federico II, almeno per quelle carte destinate agli atti pubblici ai quali si richiede perciò di perdurare nel tempo in quanto la cosiddetta carta bambagina, cioè quella collata con colla d'amido, risultava facile preda di attacchi fungini.

Lo sviluppo dell'arte cartaria è stato suddiviso, dallo storico cartario Andrea Gasparinetti, in tre periodi distinti: *periodo arabo, periodo arabo-italico e periodo fabrianese.*

Il primo periodo vede la fabbricazione della carta seguire metodi strettamente arabi. Le zone dove veniva praticata questa arte sono l'Egitto, il Marocco e in seguito anche la Spagna nella cartiera di Xantina, l'odierna San Felipe in provincia di Valenzia.

Il secondo periodo è quello in cui si pensa che l'arte cartaria sia stata introdotta in Italia ma si ignorano le modalità e le date esatte di questo passaggio. È questa una fase confusa poiché vengono introdotte in modo graduale tecniche nuove impiegando mezzi e materiali diversi da quelli usati dagli Arabi, e tutto era affidato alle risorse locali e alla creatività artigianale degli operatori. Questa lunga ed incerta fase arriva fino alla metà del XII secolo. In questa epoca la lavorazione della carta bambagina si instaura a Fabriano e qui raggiunge un alto livello di qualità tanto da imporsi all'attenzione di tutti i mercanti italiani ed europei. Fabriano diventa uno dei primi e maggiori centri cartari italiani ed europei e rimarrà tale per oltre due secoli.

L'ultimo periodo riguarda esclusivamente la carta lavorata a Fabriano. Qui vengono introdotte tecniche innovative che migliorano la resistenza meccanica, la durata e la resistenza agli attacchi patogeni. La carta diviene sempre di più il supporto scrittorio più diffuso e più conveniente dal punto di vista economico sia della pergamena che di altri materiali usati precedentemente.

Fino intorno al 1278 a Fabriano tuttavia non esisteva la corporazione dei cartai tra le dodici Arti che risultavano già elencate in atto pubblico. Così i fabbricanti di carta vennero a far parte della corporazione dei lanaioli. Questa ipotesi viene fatta in quanto i lanaioli facevano parte di quel personale specializzato nella cardatura, nella tessitura e tinture con un ciclo completo che va dal reperimento della materia prima alla commercializzazione del prodotto finito

ed inoltre i lanaioli disponevano di edifici adatti alla lavorazione dei panni chiamati "gualcherie".

Solo nel 1326 risulta costituita ufficialmente la corporazione dei cartai.

Molte furono le innovazioni apportate a Fabriano sulla fabbricazione della carta.

L'impiego della *pila idraulica a magli multipli*, ruote dentellate mosse da acqua per battere gli stracci e ricavare poltiglia per la pasta da carta elimina il mortaio di pietra ed il pistone di legno azionato a mano dagli Arabi[1].

Ancora, per limitare l'attacco fungino la collatura eseguita con amido di frumento venne sostituita con gelatina o colla animale ricavata dal carniccio delle pelli animali che erano lo scarto delle concerie locali.

Venne poi introdotta la filigranatura dei fogli; segni e sagome, rappresentanti il marchio dei diversi fabbricanti della carta, venivano impressi direttamente sui fogli. Inizialmente i segni erano molto semplici; rappresentavano cerchi, croci, linee... In seguito il disegno si perfezionò fino a rappresentare particolareggiate figure di uomini, animali, fiori, e così via (fig. 1). La prima filigrana sarebbe stata creata nella seconda metà del XIII secolo. La tradizione vuole che essa sia nata a Fabriano. Il Briquet, un insigne studioso e catalogatore di filigrane, incontrò la prima filigrana, raffigurante una croce greca (fig. 2), in un atto scritto nel 1282 e conservato presso l'Archivio di Stato di Bologna.

Il più antico documento su carta d'Europa esistente è conservato presso l'Archivio di Stato di Palermo; proviene dalla cancelleria dei re normanni di Sicilia, è bilingue (greco e arabo) e risale al 1109. In esso la contessa Adelasia ordina ai Vicecomiti, Gaiti ed altri ufficiali delle terre di Castro Giovanni di non molestare, ma di proteggere i monaci del Monastero di S. Filippo di Demenna (fig. 3). Questa data 1109 cade proprio nel periodo storico in cui poniamo la diffusione dell'arte araba dall'Africa settentrionale in Europa.

Fabbricazione

La storia della fabbricazione della carta può grosso modo dividersi in due grandi periodi segnati dall'introduzione della macchina continua e l'utilizzazione della cellulosa di legno avvenuto all'incirca durante i primi del '900.

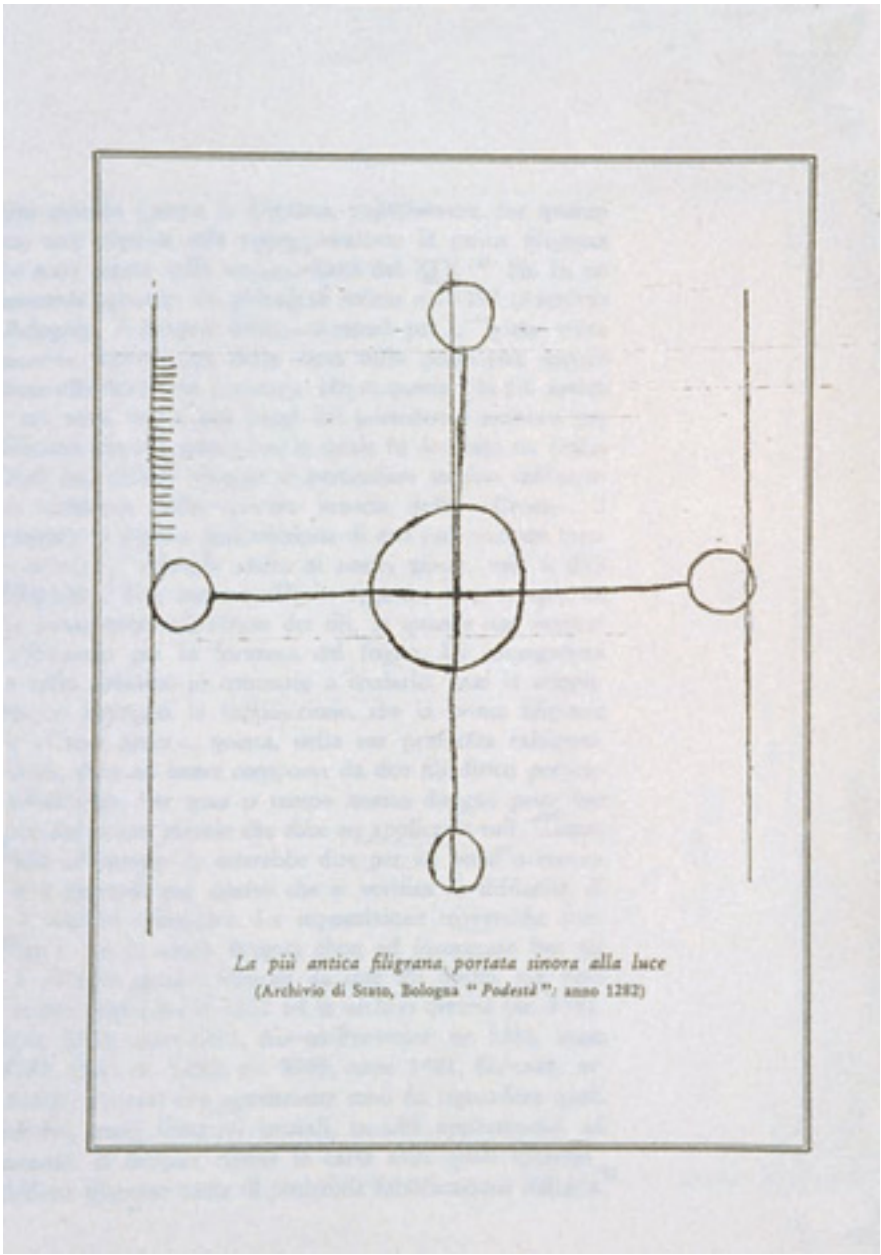
Da qui distinguiamo il periodo precedente i primi dell'800 come tipico della fabbricazione della carta a mano e quello seguente come periodo della fabbricazione della carta a macchina.

---

[1] Non è comunque certo se questa fase di raffinazione dell'impasto fosse già stato adottato dagli Arabi stessi e poi usato in misura massiccia dai fabrianensi.



1. Filigrana (foto di C. Fiorentini)



2. La più antica filigrana portata sinora alla luce (vedi: A. F. GASPARINETTI, *Documenti inediti sulla fabbricazione della carta in Emilia*, Milano 1963)



3. Documento di Adelasia (foto di C. Fiorentini)

Fabbricazione della carta a mano

La materia prima utilizzata era la cellulosa ricavata da stracci anche se in alcuni paesi veniva ricavata direttamente da alcune piante (fig. 4).

Comunque in Europa la fonte di cellulosa rimase, prima dell'utilizzazione del legno, ciò che si recuperava dagli stracci. Nacque così il commercio dei cenci che per un primo momento era realizzato solo da imprenditori privati; in seguito fu lo Stato a prenderne il monopolio con lo scopo di garantire una fornitura dei cenci alle cartiere più costante nel tempo. C'erano dunque dei magazzini pubblici dove i cenciaioli consegnavano quanto raccoglievano e dove i cartai andavano a rifornirsi.



4. Fiocco di cotone (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)

La carta aveva assunto un'importanza fondamentale nella pubblica amministrazione, nei contatti sociali e in tutto il campo culturale. Appena gli stracci venivano reperiti subivano una grossa prima cernita: si scartavano quelli di fibra non vegetale e prima della scoperta del cloro che serviva a renderli tutti bianchi, venivano divisi tra i colorati e i non colorati. Venivano poi separati per qualità: quelli "fini" erano destinati a fornire carte di qualità superiore, i "mediani" usati per produrre carte ordinarie, i cosiddetti "terzi" per la carta da imballo.

Venivano poi tagliati in pezzi più o meno omogenei e inviati alle successive fasi di fabbricazione. In primo luogo venivano lavati più volte con acqua corrente e lasciati nei tini a fermentare per circa sette giorni aggiungendo calce o cenere che miglioravano e rendevano più veloce il processo di ammorbidimento dell'impasto.

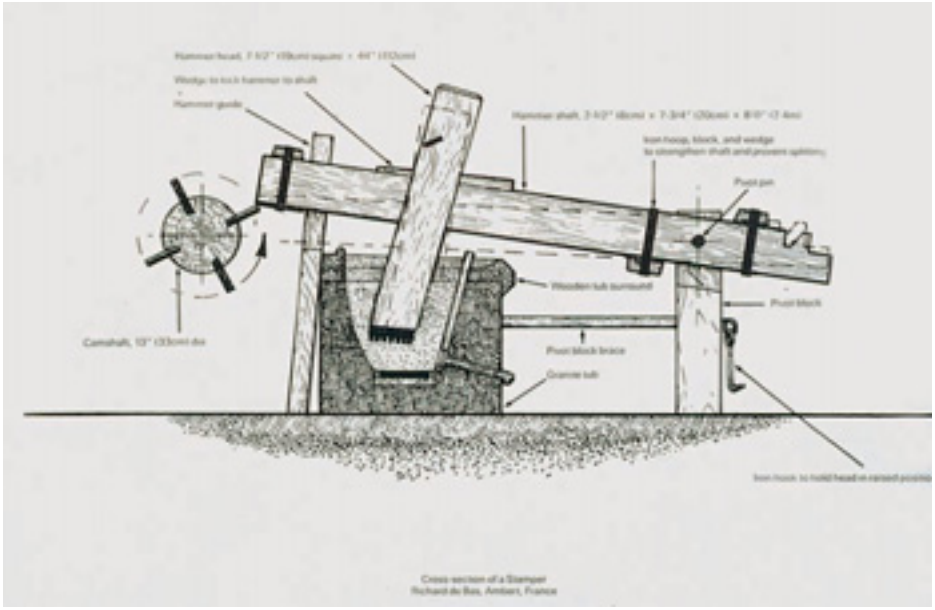
La fermentazione era una fase molto delicata, da essa molto dipendeva la qualità del prodotto finito. Infatti se effettuata in tempi troppo brevi, la pasta rimaneva impura di sostanze incrostanti; se altresì protratta troppo a lungo le fibre di cellulosa si deterioravano troppo e la conseguenza era sia perdita di materiale di produzione che un prodotto poco resistente. Si passava poi alla raffinazione, operazione tendente a separare le fibre, ad imbibirle, a sfibrillarle e ad operare una prima riduzione della loro lunghezza.

Inizialmente per la raffinazione si usavano i mortai a mano, quelli utilizzati dagli Arabi, per esercitare l'azione meccanica sulla pasta fibrosa in presenza di acqua. Poi, subentrarono dei mortai azionati da mulini ad acqua. Erano queste grossomodo macchine costituite da una serie di magli che sottoponevano l'impasto ad una continua battitura (fig. 5). Questo era il cosiddetto "molino a pestelli", che poi fu sostituito dal più efficiente molino con "pila a cilindri" inventato in Olanda verso la fine del 1600 il quale rendeva i tempi di raffinazione più brevi. Questa macchina è ancora oggi utilizzata in alcune cartiere.

Se la carta aveva bisogno di essere collata la sostanza collante veniva aggiunta a raffinazione ultimata.

Una volta raffinato, l'impasto veniva posto in alcuni recipienti da dove un operatore detto "lavorente" o "prenditore" prelevava con una "forma" la giusta quantità di sospensione di fibre suggerita dalla sua esperienza in modo tale che con movimenti precisi questa si disponesse uniformemente sopra la forma e si formasse, man mano che l'acqua drenava attraverso le maglie del telaio, un foglio dallo spessore uniforme. Un secondo operatore chiamato "ponitore" provvedeva alla deposizione del foglio umido appena formato su di un feltro per l'asciugatura.

La prima forma era costituita da un tessuto tirato sopra una cornice di bambù su cui veniva versato l'impasto che poi rimaneva ad asciugare. In seguito il



5. Molino a pestelli (vedi: H. DARD, *Papermaking, the History and Technique of an Ancient Craft*, Dover, New York, 1978) (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)



6. Telaio per carta fatta a mano (vergata) (vedi: *L'arte della carta a Fabriano*, a cura di G. CASTAGNARI, U. MANNUCCI, Comune di Fabriano - Cartiere Miliani Fabriano, Fabriano, 1992) (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)

tessuto fu sostituito da sottilissime asticelle di bambù unite strettamente con fili di seta, canapa, o peli di, animali. Le fibre rimanevano sospese mentre l'acqua facilmente cadeva giù.

Le assicelle di bambù furono infine sostituite con fili di ottone onde ottenere un foglio più uniforme.

Il telaio di seguito descritto utilizzato più di mille anni fa è ancora adoperato per la fabbricazione della carta a mano. È costituito da un intelaiatura di legno rettangolare "fondo" a cui sono attaccate barre trasversali "colonnelli". Su questi ultimi vengono inseriti fili di ottone "vergelle" che sono tra loro unite trasversalmente ad intervalli regolati da fili più sottili denominati "catenelle". Inoltre c'è una cornice mobile "cascio" che serve da battente per permettere di trattenere una certa quantità di sospensione acquosa prelevata. Il foglio di carta risultante presentano l'impressione lasciata dalle catenelle e dalle vergelle per cui la carta fatta a mano è chiamata "carta vergata" (fig. 6).

Come già accennato queste carte potevano avere un "marchio" o "segno" di solito usato per distinguere la cartiera produttrice. Sul telaio stesso veniva fissato del filo di rame modellato a rappresentare una figura, il filo creava un leggero rilievo in corrispondenza del quale si depositavano meno fibre. Questa differenza di spessore rendeva visibile il disegno una volta formato il foglio di carta. Carte così segnate sono conosciute come filigranate.

Verso la metà del 1800 si realizzarono filigrane ancora più complesse modellando direttamente la tela metallica con uno stampo laboriosamente preparato. In questo modo si ottenevano effetti chiaro-scuro, sempre dovuti alla presenza di quantità di fibre minori o maggiori rispetto al resto del foglio [2].

Tornando alla formazione del foglio di carta, questo, una volta tolto dal telaio veniva messo ad asciugare in ambienti dove era controllata la temperatura per evitare deformazioni dovute ad un asciugamento troppo rapido.

Per rendere il foglio meno assorbente e quindi adatto alla scrittura veniva collato. Per la collatura esistevano due metodi: la collatura in foglio e la collatura in pasta.

Per la collatura in foglio si immergeva il foglio asciutto nella colla che poteva essere colla di amido o gelatina; dopo il 1600 si cominciò ad aggiungere alla gelatina l'allume di rocca (un solfato doppio di alluminio e di potassio) per favorirne l'indurimento ed aumentarne la resistenza agli agenti biologici. Nella collatura in pasta (così chiamata perché il collante veniva aggiunto

---

[2] La filigranologia è la disciplina che cura lo studio delle filigrane correlandole con la storia, le leggi e le usanze, i cartai e gli utilizzatori; rappresenta un prezioso aiuto per il paleografo per determinare la data degli antichi manoscritti. Si conoscono circa 20.000 filigrane usate nei secoli passati che sono state raccolte e catalogate.

all'impasto prima della formazione del foglio), invece, dal 1800 in poi si iniziò ad usare la colofonia che è una resina che si estrae dal residuo della distillazione della trementina la quale a sua volta si ricava dal tronco delle conifere. La colofonia veniva solubilizzata con sostanze alcaline come la soda e mescolata alla sospensione nell'ultima fase della raffinazione. La successiva aggiunta di allume acidificava la sospensione alcalina favorendo il ripristino della resina libera insolubile che, depositandosi sulla superficie delle fibre, le rendeva meno idrofile. L'acidità della carta provocata dalla collatura con colofonia ne compromise ovviamente la stabilità nel tempo. In un secondo momento fiu reperibile sul mercato il solfato di alluminio (allume dei cartai) che aveva un rendimento più elevato ma, essendo in partenza acido per acido solforico, compromise ulteriormente la stabilità della carta.

La fase finale della fabbricazione della carta a mano era la lisciatura necessaria per rendere la superficie del foglio piana e levigata. Le prime lisciature erano fatte con agata e altre pietre dure, poi con un martello di ferro e verso il 1700 si cominciò a far passare il foglio attraverso due cilindri di legno prima; verso il 1800 tali cilindri divennero di metallo. Questa operazione fu chiamata "calandratura".

Fabbricazione della carta a macchina

Dopo la metà del 1800 sorse il problema, vista l'alta richiesta di carta, di reperire la materia prima, la cellulosa, non più e solo da fibre tessili per cui venne utilizzato il legno sia di conifere che di latifoglie e più tardi la paglia dei cereali.

I principali costituenti del legno sono la cellulosa (45-55%), le emicellulose (15-25%) e la lignina (20-30%). Possono, inoltre, essere presenti in quantità variabile altre sostanze: resine, cere, grassi, coloranti, tannini, gomme, sostanze inorganiche, ecc. Tutte queste sostanze, ad eccezione della cellulosa, non sono necessarie nel processo di fabbricazione della carta e per tale motivo vengono chiamate "sostanze incrostanti".

I processi industriali tendono a separare tra loro le fibre di cellulosa dalle sostanze incrostanze incrostanti. In dipendenza del processo utilizzato le paste da carta possono essere classificate in:

- paste meccaniche (pasta legno) contenenti elevate percentuali di lignina prodotte per sfibratura del legno con la semplice azione meccanica senza l'impiego di reattivi chimici. I tronchi, tagliati in pezzi e scortecciati, vengono pressati contro una mola abrasiva rotante parzialmente immersa in

una vasca piena d'acqua. Un abbondante getto d'acqua asporta le fibre così separate, raffreddando, pulendo e lubrificando nello stesso tempo la mola. La pasta meccanica passa poi attraverso i paraschegge e gli assortitori che servono ad eliminare gli elementi più grossolani.

- paste chimiche, così denominate perché la lignina viene eliminata mediante dissoluzione con prodotti chimici che costituiscono il cosiddetto "liscivio". Il legno ridotto in minuzzoli è cotto in presenza di reattivi chimici in autoclave a condizioni controllate di temperatura (superiore ai 100°C) e pressione. I processi più diffusi sono alla soda, al solfato, al bisolfito e al cloro-soda.
- paste semichimiche, ottenute con un processo a due fasi: chimica e meccanica. Sono considerate prodotti intermedi tra le paste chimiche e le paste meccaniche. Le rese variano considerevolmente a seconda che la sfibratura del legno venga affidata più o meno alla fase chimica o a quella meccanica. Variabile è, ovviamente, anche la percentuale di sostanze incrostanti presenti nelle paste. Il processo di cottura avviene in continuo in un bollitore che presenta una tramoggia dosatrice alla quale giunge il legno in minuzzoli. Questi vengono fatti avanzare, tramite viti senza fine, fino ad incontrare il liscivio ed il vapore. All'escita del bollitore il legno parzialmente disincrostato, entra in un raffinatire nel quale avviena la separazione meccanica delle fibre.

Le paste di carta allo stato greggio sono scure. Quelle destinate alla scrittura e alla stampa necessitano di un certo grado di bianco e vengono quindi sottoposte ad un trattamento di sbianca con prodotti chimici. L'imbianchimento ha lo scopo di depurare la pasta dai residui di lignina e di emicellulose senza danneggiare, però, le fibre.

Le paste così ottenute vengono poi spappolate in opportune vasche contenenti acqua per formare una dispersione acquosa (impasto).

L'impasto viene quindi raffinato per sviluppare le proprietà cartarie delle fibre in funzione delle caratteristiche che il foglio di carta dovrà possedere. Durante la raffinazione si esercitano azioni di schiacciamento, di sfregamento e, inevitabilmente, anche il taglio delle fibre.

Il primo raffinatore fu la "raffinatrice olandese" che consisteva in un tino di forma ovale in cui era immerso un cilindro rotante che portava, parallelamente all'asse, una serie di lame. Lame analoghe erano fissate sul fondo della vasca. Il cilindro, ruotando, metteva in movimento l'impasto che veniva raffinato nel passaggio tra le lame mobili e quelle fisse. Il processo era discontinuo. Successivamente vennero introdotti i "raffinatori conici" che consentivano di effettuare la raffinazione in modo continuo. Erano costituiti

da un elemento rotante a forma di tronco di cono (rotore) ed avevano una carsassa conica che costituiva l'elemento statico (statore) Sulla superficie del rotore e dello statore erano presenti delle lame tra le quali l'impasto era costretto a passare subendo così la raffinazione. I raffinatori a dischi, anch'essi a ciclo continuo, permettevano la raffinazione grazie al passaggio dell'impasto tra le lamine situate su due dischi posti uno di fronte all'altro. Gli ultimi due raffinatori sono tuttora in uso.

Vengono quindi aggiunti all'impasto prodotti ausiliari non fibrosi:

- cariche, ossia sostanze inorganiche (talco, caolino, carbonati, biossido di titanio, etc.) in grado di bianco, l'opacità, il liscio e la stampabilità della carta;
- collanti (amido, gelatina, resine, polimeri vari), ossia sostanze in grado di conferire alla carta resistenza alla penetrazione e allo spandimento di soluzione acquose e di inchiostri;
- coloranti.

L'impasto viene quindi diluito alla concentrazione di circa l'1% di fibre in acqua.

La formazione del foglio a partire dall'impasto fibroso così preparato avviene mediante l'impiego di macchine che possono essere divise in due tipi fondamentali: la macchina continua e la macchia in tondo.

Le prime macchine continue avevano una larghezza di tela limitata ad un metro o poco più. Le attuali macchine fabbricano fogli lunghi anche 8-10 metri. Non esistono macchine continue identiche perché vengono costruite in modo da adottarle alle specifiche necessità delle cartiere e trattandosi comunque di macchine di notevoli proporzioni non sono mai costruite in serie dalle grandi case costruttrici.

La macchina continua in piano è grosso modo divisa in due parti: la parte "umida" e la parte "secca".

La prima comprende una rete metallica a maglie più fitte (tela) in continuo movimento su cilindri rotanti. La sospensione fibrosa arriva da un serbatoio alla cassa di efflusso che ha la funzione di distribuirla uniformemente sulla tela; durante il movimento della tela l'acqua drena via. Un movimento oscillatorio garantisce la disposizione uniforme delle fibre. Alla fine della tavola piana, il nastro umido che ormai ha raggiunto una buona resistenza viene prelevato da un feltro anch'esso in movimento continuo e fatto passare attraverso una pressa per eliminare ulteriormente l'acqua e renderlo più liscio e compatto. Da qui il foglio prosegue verso la parte secca (seccheria), costituita da una serie di cilindri caldi rotanti che asciugano complemente la carta. L'ultimo cilindro è raffreddato con circolazione d'ac-

qua poiché la carta deve uscire dalla seccheria asciutta ma fredda. L'ultima fase consiste nell'arrotolare il foglio di carta creando una bobina il cui peso può raggiungere anche diversi quintali.

La macchina a tamburo o a cilindro (macchina continua in tondo) consta appunto di un cilindro con la superficie ricoperta da una tela metallica la quale è immersa per metà in una vasca contenente l'impasto. L'acqua passa attraverso la tela ed entra dentro il cilindro stesso. Questo è tenuto in lenta rotazione e quando la superficie che era immersa nell'impasto, affiora e poi riemerge, appare ricoperta da uno strato di fibre. Su questo strato si appoggia un feltro semiasciutto, con una certa pressione. Lo strato di fibre si depone sul feltro stesso lasciando pulite la superficie del cilindro, che si rituffa nella vasca e torna a caricarsi di fibre.

Da circa un secolo sia il sistema a tamburo che quello a tavola piana si sono sviluppati quasi parallelamente. Oggi il tipo a tamburo è ancora usato per le carte filigranate, per le carte "a mano-macchina" cioè per quelle carte che pur essendo fatte a macchina, vogliono sembrare fatte a mano, per le carte da avvalorare (cioè per titoli ed assegni), per la carta da lettere di gran pregio o per la carta moneta.

Inoltre le macchine a tamburo vengono usate per la fabbricazione dei cartoni. Vi possono essere più tamburi che lavorano contemporaneamente. Il feltro prenditore raccoglie l'uno dopo l'altro tutti gli strati fibrosi che si sono formati sui vari tamburi ottenendo così un foglio a più strati.

ORIETTA MANTOVANI

BIBLIOGRAFIA

L. BAILO, *Sulle prime cartiere di Treviso*, Treviso 1887.
E. BARAVELLI, *Le origini della carta e delle filigrane*, Fabriano 1935.
A.F. GASPARINETTI, *Carte, cartiere e cartai fabrianesi*, in «Risorgimento Grafico», n. 9-10, 1939.
A. ZONGHI, *Le antiche carte fabrianesi*, Hilversum 1953.
A.F. GASPARINETTI, *La cartiera di Monteccassini a S. Elia Fiumerapido*, Milano 1956.
E. GIANNI, *L'industria della carta*, I, Milano, Hoepli 1961.
A.F. GASPARINETTI, *Documenti inediti sulla fabbricazione della carta in Emilia*, Milano 1963
A.F. GASPARINETTI, *Pietro Miliani fabbricante di carta*, San Casciano Val di Pesa (Firenze) 1963.
G. MARTIN, *La carta e il cartaio*, Bergamo, San Marco s.r.l. 1965.
G. BOTTO-MICCA, e E. GRANDIS, *Carta*, estratto dall'enciclopedia della stampa, Società editrice internazionale, Torino 1969.
V. STUDLEY, *The Art & Craft of Handmade Paper*, Londra, Studio Vista, 1978.
O. EMERY, *Storia e tecnica della filigranatura della carta*, Fabriano 1978.
H. DARD, *Papermaking, the History and Technique of an Ancient Craft*, Dover, New York, 1978.
Handbook of paper science, 1, The raw materials and processing of papermaking, Amsterdam, H.F. Rance, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
G. CALABRÒ, *La carta. Storia e vicissitudini attraverso i secoli*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 36, 1980, pp. 241-249.
G. CASTAGNARI, *La città della carta. Ambiente società cultura nella storia di Fabriano*, Jesi 1982.
E. CARMENATI, *Il museo della carta della SIVA*, in «Cellulosa e carta», (XXXVI), 6, 1985, pp. 57-62.
J. IRIGON, *Papiers orientaux et papiers occidentaux. Les techniques de confection de la feuille*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 42, 1988, pp. 57-80.
T. COLLINGS-D. MILNE, *A New Chronology of Papermaking Technology*, in «Paper Conservator», vol. XIV, 1990, pp. 58-62.
L'arte della carta a Fabriano, a cura di G. CASTAGNARI-U. MANNUCCI, Comune di Fabriano - Cartiere Miliani Fabriano, Fabriano 1991[2].
G. CAPRETTI, *Innovazioni nel processo di fabbricazione della carta*, in «Tinctoria», n. 1, 1991, pp. 47-51.
D. RUGGIERO, *Le filigrane antiche e la loro riproduzione*, in «Kermes», n. 36, 1999, pp. 21-35.
Principi fondamentali di conservazione, dispensa redatta da G. Calabrò e R. Cassano, s.d.

Struttura e composizione della carta

La cellulosa è un polimero che si trova, in varie proporzioni, in tutti i vegetali assieme ad altre sostanze non utili nel processo di fabbricazione della carta e quindi definite "incrostanti". È un composto del carbonio con idrogeno e ossigeno. La sua formula bruta è $(C_6H_{10}O_5)_n$ dove n rappresenta il grado di polimerizzazione cioè il numero di ripetizioni dell'unità elementare (monomero). Fa parte degli idrati di carbonio cioè di quel gruppo di composti organici vegetali che contengono H ed O nelle stesse proporzioni dell'acqua (2:1). Infatti nella sua scomposizione con il calore si ottiene acqua e carbonio. La sua molecola ha dimensioni molto grandi ed è costituita dall'unione di un numero più o meno elevato di molecole più semplici e uguali tra loro (da qualche centinaio a diverse migliaia di unità). L'unità elementare è il radicale glucosidico che deriva dal glucosio per perdita di acqua.

Il glucosio è uno zucchero (monosaccaride) a sei atomi di carbonio, di formula bruta $C_6H_{12}O_6$, e costituisce la maggior parte della sostanza organica esistente sulla terra e rappresenta la parte preponderante degli alimenti animali dove riveste un ruolo di produttore di energia. Nella parte verde delle piante è localizzata la sintesi degli zuccheri a partire da composti più semplici come acqua e anidride carbonica. La fotosintesi clorofilliana realizza la trasformazione dell'energia solare in energia chimica attraverso una complessa serie di reazioni riconducibili allo schema:

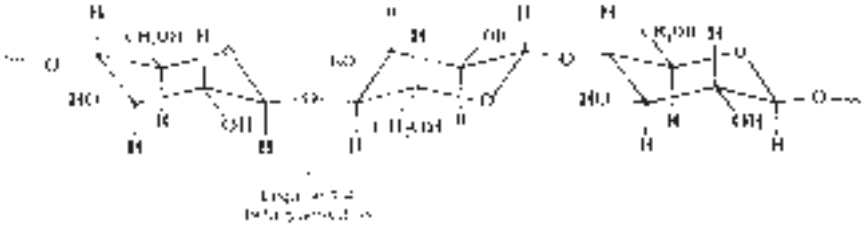
$$6\ CO_2 + 6\ H_2O + \text{energia solare} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$$

Come si vede nella fotosintesi si produce anche ossigeno consumando anidride carbonica.

Contestualmente alla formazione del glucosio vengono prodotti i suoi polimeri tra cui i più comuni sono l'amido e la cellulosa.

La cellulosa deriva quindi dall'associazione di n molecole di glucosio che si legano assieme tramite gli ossidrili in posizione 1 e 4 con eliminazione di n-1 molecole di acqua dando luogo al cosiddetto legame "1-4 β glucosidico" (fig. 1).

Il grado di polimerizzazione medio varia in funzione del vegetale di provenienza e dei trattamenti chimici subiti nel corso del processo di fabbricazione della carta. Nelle cellulose native varia da 2.000 a 5.000; in quelle commerciali, cioè in quelle che hanno subito i trattamenti chimici di estrazione e purificazione dalle sostanze incrostanti, da 500 a 2.000 per effetto delle reazioni degradative di ossidazione e idrolisi.



1. Molecola di cellulosa

La cellulosa in base al suo comportamento nei confronti dei reattivi chimici viene divisa in α, β, e γ. Trattando la cellulosa con idrossido di sodio al 20% parte di essa passa in soluzione. La frazione che non viene solubilizzata è chiamata α cellulosa e rappresenta la frazione nobile della cellulosa, più resistente agli attacchi chimici. Neutralizzando la soluzione alcalina con acido acetico diluito precipita la β cellulosa mentre rimane ancora in soluzione la γ cellulosa.

La cellulosa nativa è composta quasi interamente di α cellulosa. Durante i processi di estrazione e purificazione, oltre ad avere una diminuzione del grado di polimerizzazione, si ha una parziale trasformazione dell'α cellulosa nella forma β e, col procedere della depolimerizzazione, nella forma γ. Di conseguenza i vegetali che in origine hanno una minore quantità di sostanze incrostanti subiranno dei trattamenti chimici più blandi e quindi la cellulosa ottenuta avrà una maggiore percentuale della frazione α.

Lungo le catene di cellulosa sono presenti gruppi ossidrili -OH. L'ossigeno dell'ossidrile di una catena può formare un legame, detto legame idrogeno, con l'idrogeno dell'ossidrile di un'altra catena a causa della differenza di carica elettrica esistente tra i due atomi [1]. In tal modo si legano tra loro le varie catene di cellulosa che si riuniscono in fascetti collocandosi più o meno parallelamente

[1] In una molecola nella quale uno o più atomi di idrogeno sono legati ad un elemento più elettronegativo (che ha la proprietà di addensare su di se la carica negativa), si genera uno squilibrio nella distribuzione delle cariche elettriche (dipolo) in cui l'atomo o gli atomi di idrogeno rappresentano la parte positiva.

Nella molecola dell'acqua l'atomo di ossigeno, più elettronegativo, addensa su di se la carica dovuta agli elettroni di legame e si carica negativamente; di conseguenza gli atomi di idrogeno assumono una carica positiva e si crea un dipolo.

Se l'elemento è fortemente elettronegativo (ad es. fluoro, ossigeno, azoto) la positivizzazione dell'atomo di idrogeno è tale da consentire ad esso di legare, con legame essenzialmente elettrostatico, un altro atomo elettronegativo della stessa o di un'altra molecola. Cioè i due atomi si attraggono poiché hanno cariche elettriche di segno opposto.

le une alle altre. In alcune zone (regioni cristalline) le catene di cellulosa sono disposte secondo un reticolo cristallino esattamente definito, cioè sono rigorosamente parallele e a distanze fisse. In altre (regioni amorfe) le molecole sono disposte in modo disordinato e meno compatto. Grazie alla loro disposizione ordinata e compatta, le zone cristalline risultano più difficilmente attaccabili da agenti esterni rispetto a quelle amorfe. Solo gli acidi forti e deboli e le basi forti sono in grado di entrare nelle regioni ordinate provocando un allargamento delle celle elementari aumentando anche di due o tre volte la distanza tra una catena e l'altra.

I fascetti si riuniscono fra loro in gran numero, sempre tramite il legame idrogeno, a formare filamenti più grandi chiamati fibrille.

Le fibrille costituiscono la massa della parete cellulare delle fibre.

Il legame che si stabilisce tra le unità monomeriche della molecola di cellulosa risulta molto più forte del legame che si stabilisce tra molecole adiacenti per formare le fibrille e le fibre; è per questo motivo che la fibra, sottoposta ad azione meccanica, si suddivide in elementi filiformi lungo la direzione delle catene molecolari.

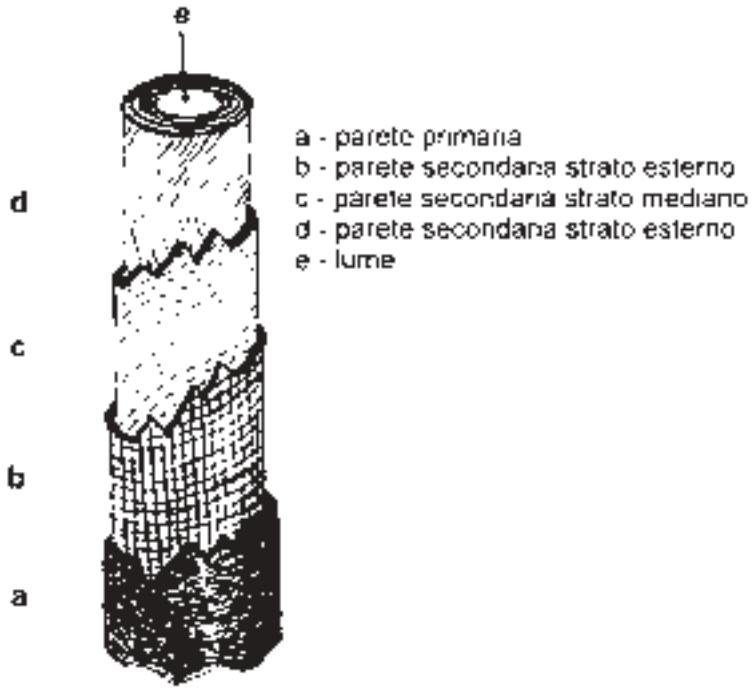
Le fibre sono l'elemento morfologico fondamentale delle piante superiori in cui hanno principalmente funzione di sostegno. Sono cellule di forma approssimativamente cilindrica, di lunghezza variabile da uno ad alcuni millimetri e del diametro di qualche centesimo di millimetro. Esse hanno estremità chiuse e talora appuntite; la loro parete può essere più o meno spessa e, in alcuni casi, attraversata da aperture di piccole dimensioni dette punteggiature.

Le fibre hanno struttura diversa nelle varie piante, ma, in tutti i casi, la parete cellulare è formata da due strati (fig. 2):

- parete primaria: rappresenta lo strato più esterno; è molto sottile ed è costituita da un intreccio disordinato di fibrille cellulosiche
- parete secondaria: costituisce la massa della parete cellulare ed è divisa in tre strati, uno esterno sottile con reticolo regolare di fibrille, uno intermedio molto spesso con fibrille disposte a spirale e uno interno nuovamente sottile con fibrille disposte longitudinalmente che delimita la cavità interna della fibra detta lume.

Le fibre sono accompagnate dalle sostanze incrostanti che servono a dare rigidità al vegetale. Le principali sono la lignina e le emicellulose.

Le piccolissime dimensioni dell'atomo di idrogeno rendono particolarmente intenso il campo elettrico che esso genera quando è positivizzato, e ciò rende possibile la formazione di legami elettrostatici abbastanza forti.



2. Rappresentazione schematica della struttura di una fibra

La lignina, presente in percentuale del 20-30% nel legno, costituisce la lamella mediana che è interposta tra le fibre cementandole tra loro. Tale sostanza si infiltra fin dentro la parete secondaria seguendo un andamento di concentrazione decrescente. La lignina è un polimero amorfo di natura aromatica a struttura tridimensionale di colore giallo bruno. Di solito viene eliminata dalle fibre per il suo colore, per la facile degradabilità e perché limita fortemente i legami interfibra per via della limitatissima presenza di ossidrili. La lignina ha infatti spiccate caratteristiche idrofobe, cioè si bagna con difficoltà. Questa caratteristica, associata al fatto che essa è localizzata principalmente sulla superficie esterna della fibra, rende difficile la formazione dei legami tra le fibre e quindi l'ottenimento di carte con buone proprietà di resistenza. La lignina può considerarsi come una guaina che avvolge e irrigidisce la fibra, limitandone la capacità di assorbire acqua, rigonfiarsi e legarsi alle fibre vicine.

Le emicellulose sono carboidrati a basso grado di polimerizzazione derivati dall'unione di molecole di zuccheri diversi dal glucosio e aventi 6 o anche 5 atomi di carbonio. Essi sono presenti in percentuale del 20-30% nel legno e in percentuali ancora maggiori in altri vegetali. A differenza della lignina, le emi-

cellulose sono distribuite abbastanza uniformemente lungo la parete cellulare della fibra. Sono solitamente localizzate nelle zone meno ordinate della fibra e quindi risultano più accessibili all'attacco dei reattivi chimici e all'azione imbibente dell'acqua.

Sia la lignina che le emicellulose durante il processo termochimico di estrazione della cellulosa dai vegetali vengono, in gran parte, solubilizzate e quindi eliminate.

La cellulosa si trova in tutti i vegetali, ma è di facile estrazione ed è idonea per l'uso cartario solo quella di poche specie di piante o parti di esse. La percentuale di cellulosa nei vegetali va dal 95% nel fiocco di cotone al 50% nel legno.

Le fibre vengono ricavate da differenti parti di piante, in particolare:

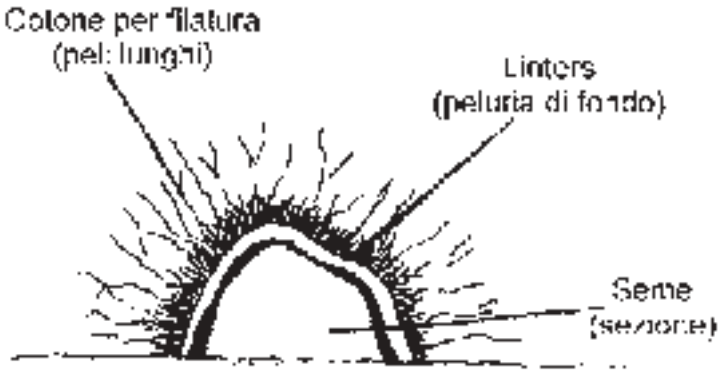
- seme (cotone, kapok)
- foglia (agave, sparto)
- floema ossia la parte esterna del fusto di piante legnose ed erbacee (canapa, lino, kozo, mitzumata, gampi)
- fusto o stelo (canna, bambù, paglia di cereali)
- legno (conifere e latifoglie).

Le fibre ricavate dalle varie piante differiscono tra loro per lunghezza. larghezza, spessore delle pareti, ampiezza del lume, ecc. L'osservazione al microscopio delle fibre e degli altri elementi morfologici che le accompagnano può consentire, quindi, l'individuazione del vegetale di provenienza.

Le principali fonti di cellulosa per l'impiego cartario sono:

- fibre tessili (cotone, lino e canapa)
- legno (conifere e latifoglie).

La carta antica veniva fabbricata quasi esclusivamente con stracci di cotone, canapa e lino. Nella pratica si utilizzavano materiali di scarto relativamente poveri, purtuttavia le fibre risultanti erano di ottima qualità per l'impiego cartario. Infatti il primo utilizzo delle fibre come indumento in un certo senso migliorava la qualità delle fibre stesse in quanto i continui lavaggi e l'uso provvedevano alla eliminazione di eventuali tracce di sostanze incrostanti presenti nelle fibre di partenza per cui queste alla fine risultavano più pure e più lavorabili. C'è da considerare inoltre che i vegetali utilizzati forniscono una cellulosa già abbastanza pura rispetto al legno. Infatti il fiocco di cotone ha una percentuale di cellulosa del 95%, il lino dell'80%, la canapa del 77% mentre nel legno il valore si aggira attorno al 50%. Per tale motivo i processi di eliminazione delle sostanze incrostanti, effettuati sia nella prima fase per ottenere il filo da tessere che nell'ultima per passare dallo straccio alla carta, risultavano molto blandi tali da non pregiudicare l'integrità della molecola di cellulosa per cui il suo grado di polimerizzazione rimaneva pressoché inalterato.



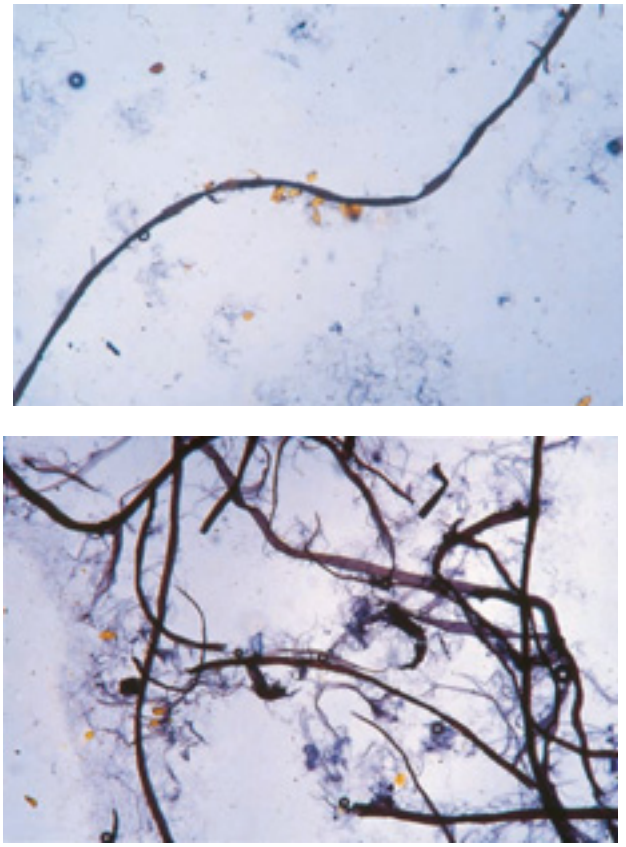
3. Rappresentazione schematica della sezione di un seme di cotone

Lo straccio è stato impiegato dall'industria cartaria fino praticamente al 1950. L'impiego sempre crescente di fibre artificiali e sintetiche, ha reso sempre più difficoltosa, laboriosa e antieconomica la raccolta e la cernita. Inoltre anche nei tessuti cosiddetti di pura fibra vegetale c'è presenza di fibre non naturali di difficile eliminazione; queste ultime, oltre a non essere idonee alla fabbricazione della carta, provocano seri inconvenienti ai macchinari. Per tali difficoltà si ricorre, per carte di particolare pregio, all'impiego del fiocco e dei linters di cotone.

Nel cotone la fibra cresce sull'epidermide del seme (fig. 3) con una lunghezza variabile, secondo la specie, da 10 a 60 μm e un diametro compreso tra 12 e 40 μm. La crescita della fibra avviene inizialmente per allungamento di una cellula epidermica sottoforma di una membrana sottile. Raggiunta la massima lunghezza comincia ad ispessirsi per deposizione di strati successivi di cellulosa. Dopo che si è raggiunto un certo spessore la deposizione della cellulosa si interrompe lasciando un canale centrale chiamato lume. A maturazione avvenuta la capsula che contiene i semi con aderenti i peli che costituiscono la fibra di cotone, si apre con conseguente essiccamento e perdita di acqua da parte della fibra (formazione del fiocco). Ciò provoca il collasso del lume e le fibre assumono la caratteristica forma piatta simile ad un nastro.

Osservate al microscopio (figg. 4, 5) le fibre si presentano appiattite (collassate) a forma di nastro con convoluzioni caratteristiche nei due sensi. Le pareti sono più o meno sottili a seconda del grado di maturità delle fibre. A causa del collasso della fibra il lume è visibile solo a tratti simile a una piccola fessura.

Per un uso cartario la lunghezza delle fibre non può superare i 5 mm in quan-

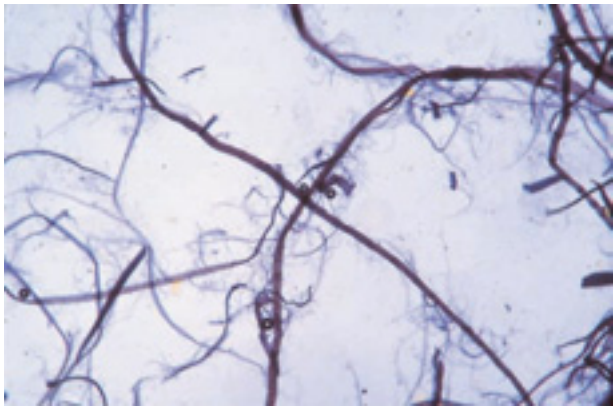


4-5. Fibre di cotone al microscopio, obiettivo 10x diapositive

to fibre troppo lunghe si distribuirebbero in maniera disomogenea creando dei grumi. Pertanto le fibre del fiocco vanno necessariamente tagliate per portarle a questa lunghezza.

I linters, costituenti la peluria lasciata sul seme dalla operazione di sgranatura (distacco delle fibre del fiocco dal seme), sono fibre lunghe 3,5-5 mm e quindi non adatte per l'industria tessile, ma ampiamente utilizzate nell'industria cartaria.

Nel lino (fig. 6) la fibra tessile è costituita da fasci fibrosi di lunghezza compresa tra 30 e 90 cm in cui le singole fibre hanno dimensioni variabili: la lunghezza oscilla tra i 6 e i 50 μm, il diametro tra 10 e 40 μm. Osservate al micro-



6. Fibre di lino al microscopio, obiettivo 10x (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)

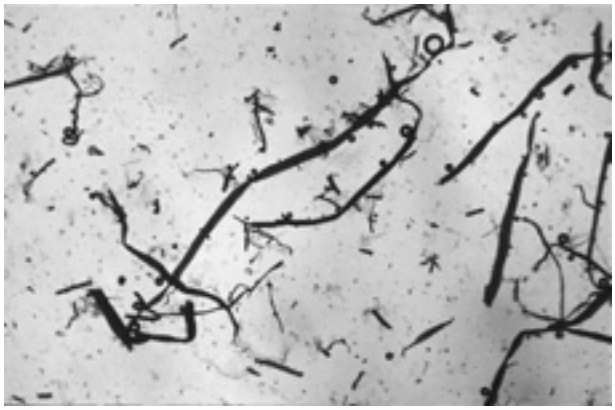
scopio le fibre appaiono meno collassate di quelle del cotone, le pareti sono molto spesse per cui il lume è molto piccolo ed appare come una linea sottile al centro della fibra. Presentano, inoltre, frequenti striature trasversali scure e nodosità pronunciate che ricordano le canne di bambù.

Nella canapa la fibra tessile è costituita da fasci fibrosi più lunghi, più rigidi e grossolani di quelli del lino. I fasci fibrosi sono costituiti da fibre elementari tenute assieme da sostanze incrostanti più difficilmente eliminabili di quelle del lino. Le singole fibre hanno una lunghezza variabile da 15 a 50 mm e un diametro compreso tra 15 e 35 μm. Il colore varia dal bianco avorio al beige. Al microscopio appaiono molto simili alle fibre di lino per cui la loro differenziazione risulta difficile.

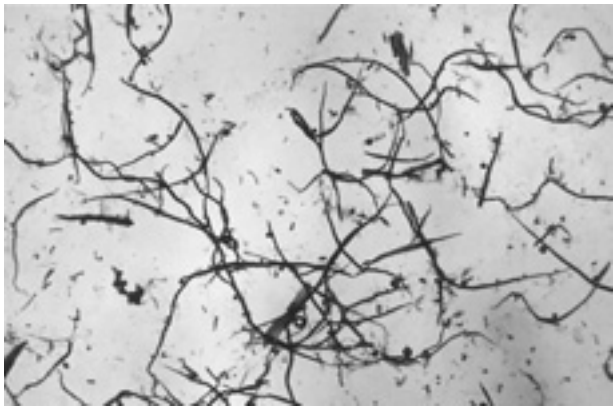
A partire dalla metà del XIX secolo l'evoluzione delle applicazioni della chimica ha reso possibile l'estrazione della cellulosa dal legno che da allora è diventato la principale fonte di cellulosa per la produzione cartaria. I legni vengono suddivisi in due grosse categorie: le conifere o legni dolci (gimnosperme) con foglie aghiformi e sempreverdi e le latifoglie o legni duri (angiosperme) con foglie larghe e caduche.

Le conifere dal punto di vista evolutivo sono più primitive rispetto alle latifoglie. Infatti in esse un unico elemento (le fibre tracheidi) svolge sia la funzione di sostegno meccanico che la funzione di conduzione degli elementi nutritivi. Nelle latifoglie, invece, si ha una divisione delle funzioni più progredita: cellule particolari, dette vasi, provvedono al trasporto delle sostanze nutritive mentre alla fibre è assegnato il compito di sostegno meccanico. Questo fa si che le fibre nelle due categorie siano profondamente diverse.

Le fibre di conifera (fig. 7) hanno una lunghezza di 3,5-5 mm e un diametro medio di 35-40 μm. Si presentano appiattite con pareti sottili e lume grande; le estremità spesso sono arrotondate. Lungo la parete sono presenti caratteristici fori, chiamati punteggiature, che consentono la comunicazione laterale tra le cellule e che hanno forma diversa nelle diverse specie di conifere.



7. Fibre di conifera al microscopio, obiettivo 4x (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)



8. Fibre di latifoglia al microscopio, obiettivo 4x (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)

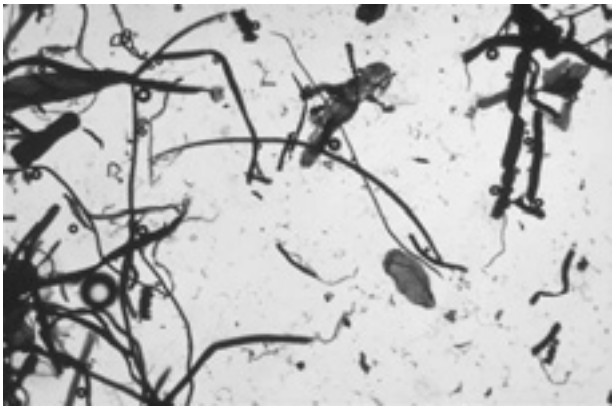
Le fibre di latifoglia (fig. 8) sono più corte e sottili delle fibre di conifera. Infatti la loro lunghezza varia da 1 a 1,8 mm e il diametro medio attorno ai 25 μm. Presentano estremità appuntite e lume di difficile osservazione. Sono accompagnate dagli elementi vasali che possono contribuire alla identificazio-

ne della specie di provenienza. Per le loro minori dimensioni sono considerate di minor pregio nell'industria cartaria rispetto alle fibre di conifera. Le carte ottenute impiegando queste fibre presentano una minor resistenza meccanica, ma un'elevata opacità, morbidezza e stampabilità.

In concomitanza con l'utilizzo delle piante legnose si è ricorsi all'impiego della paglia soprattutto di grano, un materiale di facile approvvigionamento e di basso costo in quanto prodotto secondario delle colture cerealicole. Oggi, però, la paglia di grano tende ad essere abbandonata in quanto il processo di estrazione da essa della cellulosa impiega dei prodotti chimici di difficile riciclo e altamente inquinanti. Comunque è facile trovarla nelle carte fabbricate a partire dalla metà del 1800 fino a oltre la metà del 1900.

Si dà il nome di paglia al fusto dei cereali quali grano, segale, avena, riso, orzo, ecc. Le fibre (fig. 9) sono lunghe in media 1,5 mm ed hanno un diametro medio di 15 μm; sono più piccole e sottili delle fibre di latifoglia e quindi meno pregiate. Sono di forma cilindrica con lume di dimensioni variabili e presentano estremità appuntite. Oltre alle fibre sono presenti:

- le cellule parenchimatiche, che costituiscono una riserva di amido, di dimensioni molto variabili, a pareti molto sottili e dalla forma tondeggiante simile ad una botte
- le cellule a seghetta che hanno forma rettangolare con i lati lunghi seghettati e ondulati in vario modo
- gli elementi vasali, piuttosto rari, a forma di tubi cilindrici con abbondanti punteggiature.



9. Fibre di paglia di grano al microscopio, obiettivo 10x (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)

La differente origine delle fibre e i vari trattamenti adottati per estrarle danno luogo a diversi tipi di paste:
- di straccio (cotone, canapa e lino)
- di linters di cotone
- di legno (conifere e latifoglie)
- di paglia o altri vegetali non legnosi.

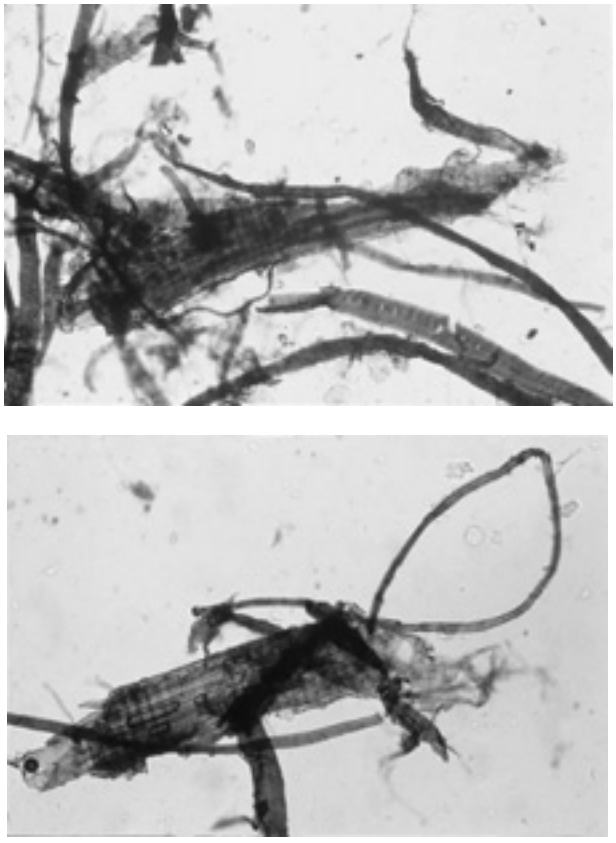
La pasta di straccio è la migliore per omogeneità, morbidezza, colore ed è quindi idonea a produrre carte di alta qualità. Data l'elevata percentuale di cellulosa nei vegetali di partenza, vengono richiesti blandi trattamenti per separare le sostanze incrostanti per cui la cellulosa non viene degradata e presenta quindi una buona resistenza all'invecchiamento. Largamente, se non esclusivamente, utilizzata nel passato oggi non viene più prodotta per i motivi sopracitati.

Per carte di particolare pregio si ricorre alla pasta di linters di cotone e, in alcuni casi, alla pasta di cotone.

La pasta di legno in base al processo di estrazione si suddivide in:
- pasta meccanica
- pasta semichimica
- pasta chimica o cellulosa.

La pasta meccanica si ottiene con il solo processo meccanico di sfibratura per cui in essa rimangono tutte le sostanze insolubili, comprese quelle incrostanti, originariamente presenti nel legno. È costituita da un insieme di fibre spezzate, fibre isolate, fibre riunite in fascetti e sostanze incrostanti (figg. 10, 11). Le fibre, non purificate e poco raffinate, hanno scarsa possibilità di legarsi tra loro tramite i legami idrogeno per cui la carta risultante presenta una bassa resistenza meccanica. Inoltre l'elevata presenza di lignina rende la carta poco stabile alla luce (ingiallisce facilmente) e facilmente degradabile. La pasta meccanica è conveniente per l'alta resa e per il basso costo di estrazione e viene largamente impiegata in altissima percentuale per quelle carte che non necessitano di particolari doti di stabilità e resistenza meccanica (ad esempio la carta dei quotidiani).

La pasta semichimica si ottiene dal legno di conifera e di latifoglia mediante blandi trattamenti chimici che eliminano solo parzialmente le sostanze incrostanti per cui le fibre risultano in gran parte separate tra loro ma ancora ricoperte da uno strato di lignina. Il grado di purificazione delle fibre dipende dall'intensità e dalla durata del trattamento; più il trattamento è spinto migliore sarà la qualità della pasta ottenuta a discapito della resa. Le fibre, osservate al microscopio, mostrano lo stesso aspetto delle fibre di cellulosa pura, ma assumono una colorazione diversa da queste se trattate con un opportuno reattivo.



10-11. Pasta meccanica al microscopio, obiettivo 10x (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)

Si possono incontrare anche più fibre ancora legate assieme. La carta ottenuta con questa pasta si trova a metà strada tra quella fabbricata con pasta meccanica e quella fabbricata con pasta chimica.

La pasta chimica si ricava sempre dal legno delle conifere e delle latifoglie con un trattamento termochimico completo che porta ad una pressoché totale eliminazione delle sostanze incrostanti. Il trattamento deve essere tenuto sotto controllo per evitare che un suo prolungamento oltre il necessario porti alla degradazione della cellulosa. Un successivo trattamento di sbianca completa la purificazione eliminando ogni residuo di lignina infiltratasi fin dentro la parete secondaria delle fibre di cellulosa. A seconda che abbia subito o meno il trat-

tamento di sbianca si parla di cellulosa bianchita o greggia; se il trattamento non è completo la cellulosa viene definita semibianchita. La pasta chimica è considerata di buona qualità, con buona stabilità all'invecchiamento come pure la carta da essa derivata. La resa è però piuttosto bassa e prossima al 50%.

Un foglio di carta non è costituito da sole fibre di cellulosa, ma contiene altre sostanze che gli conferiscono caratteristiche particolari richieste dall'uso specifico. Tra le sostanze aggiunte, la più importante è il collante che è stato utilizzato fin dai primordi della fabbricazione della carta.

Il collante ha lo scopo di limitare la rapidità di assorbimento degli inchiostri liquidi da parte della carta impedendo il loro spandimento e la penetrazione attraverso tutto lo spessore della carta. Non contribuisce, se non in piccola parte, alla resistenza meccanica del foglio. La collatura può essere effettuata secondo due differenti metodologie: in superficie e in impasto.

La collatura in superficie si esegue quando il foglio è già formato ed asciutto. Tramite essa il collante si deposita sul foglio come una pellicola che occlude in gran parte i pori superficiali ed impedisce così la pronta penetrazione dei liquidi all'interno della carta. Nel passato sono stati impiegati come collanti di superficie l'amido, fin da epoche antichissime e soprattutto in Oriente, e la gelatina, la cui introduzione sembra si debba attribuire ai cartai fabrianesi verso la seconda metà del 1200. Attualmente le gelatina non è più utilizzata, se non per carte speciali.

La collatura in impasto si effettua mescolando il collante, in piccola quantità (2-3%), con le fibre prima della formazione del foglio. Il collante è in quantità troppo piccola per diminuire in modo apprezzabile la porosità del foglio di carta, ma, depositandosi sulla superficie delle fibre, ne abbassa in misura notevole la bagnabilità in quanto normalmente si impiegano sostanze di natura idrorepellente. Poiché le pareti delle fibre, e quindi le pareti dei pori, stentano a bagnarsi risulta ostacolata la penetrazione dei liquidi nell'interno del foglio. Per la collatura in impasto è stata impiegata a partire dal 1807 la colofonia che è tuttora in uso, anche se tende ad essere sostituita dai collanti sintetici di varia natura, il più diffuso è l'Aquapel (un alchilchetene dimero). Anche l'amido, opportunamente modificato, è utilizzato in impasto.

La gelatina è un collante di natura proteica di origine animale. È ricavata dall'idrolisi del tessuto connettivo della pelle e delle ossa degli animali. Tramite una lunga bollitura in acqua, il collagene che è la proteina principale del tessuto connettivo si idrolizza dando luogo alla gelatina. Le ossa prima della bollitura subiscono un processo di sgrassamento, mentre le pelli vengono trattate preventivamente con latte di calce (soluzione satura di idrossido di calcio). A seconda del materiale di partenza si ottengono gelatine più o meno pure, i prodotti migliori sono la colla di pesce e di coniglio. La gelatina forma in acqua

calda una soluzione colloidale e raffreddandosi dà luogo alla formazione di un gel che può essere essiccato e tagliato in lastre. Per il suo impiego la gelatina deve essere riportata allo stato fluido. Allo scopo va immersa in acqua fredda dove si rigonfia senza solubilizzarsi e successivamente riscaldata blandamente.

L'amido è un collante di natura polisaccaridica (come la cellulosa) di origine vegetale. È contenuto nei semi, radici e tuberi dei vegetali dove ha la funzione di riserva nutritiva per la pianta. Si ricava principalmente dai semi dei cereali (frumento, mais, orzo, riso, avena) e delle leguminose (fagioli, fave, lenticchie) e dai tuberi (patata). È costituito da granuli bianchi insolubili in acqua fredda, mentre in acqua calda si rigonfia e forma una soluzione colloidale detta salda d'amido. Nell'industria cartaria si impiegano anche amidi modificati che presentano una viscosità minore della salda.

La colofonia è una resina, residuo solido della distillazione in corrente di vapore di svariate oleoresine presenti in alcune specie di pino, processo in cui il distillato è l'essenza di trementina (acqua ragia vegetale) che è largamente impiegata come solvente, sgrassante e detergente. Si presenta in masse friabili, di colore variabile dal giallo al bruno. Rammolisce verso i 70°C, è insolubile in acqua, solubile in un gran numero di solventi organici e in soluzioni alcaline anche diluite.

Ha svariati e importanti impieghi industriali: preparazione di saponi, colle per carta, mastici, vernici, inchiostri da stampa, plastificanti, unguenti. Per la collatura in pasta della carta, la colofonia viene solubilizzata con una sostanza alcalina (generalmente idrossido di sodio) e mescolata alle fibre di cellulosa; la successiva aggiunta di solfato di alluminio acidifica la sospensione favorendo il ripristino della resina libera insolubile che si deposita sulla superficie delle fibre di cellulosa, sotto forma di un sale complesso (monoresinato di alluminio), rendendole meno idrofile.

Le cariche minerali sono costituite da minerali di colore bianco finemente macinati e con inerzia chimica nei confronti della cellulosa. Fungono da riempitivi dei pori della carta creando una superficie più liscia, più bianca e con pori più minuti, il che migliora la stampabilità. Agiscono anche da opacizzanti della carta migliorando la lettura poiché rendono trascurabile il disturbo del testo presente sul verso. Le materie di carica comunemente impiegate sono il caolino (silicato di alluminio), il talco (silicato di magnesio), la dolomite (carbonato di calcio e magnesio), l'ossido e il solfuro di zinco, il solfato di bario, il bianco satin (biossido di titanio), la farina fossile (terre di diatomee). Se si utilizzano come cariche minerali i carbonati di calcio e magnesio si ottiene altresì un aumento della riserva alcalina, che rappresenta un elemento importante per la stabilità della carta.

Per aumentare il bianco della carta si ricorre a coloranti. Si tratta di colorare la carta con piccole quantità di coloranti blu o violetti (azzurranti). L'azzurraggio è una pratica impiegata nell'industria cartaria per correggere la tinta giallina propria di molte materie fibrose, conferendo al foglio finito una tinta azzurrina più gradevole all'occhio senza aumentarne effettivamente il bianco. Questa tecnica si impiega anche in alcuni detersivi poiché il blu da, rispetto al giallo, una maggiore sensazione di bianco e di pulito.

Per aumentare il bianco della carta si può ricorrere anche agli sbiancanti ottici (correttori ottici). Questi sono sostanze solubili in acqua e praticamente incolori che vengono solitamente aggiunte direttamente nell'impasto fibroso, anche se possono essere applicate in superficie o introdotte nella patina. Agiscono per effetto di fluorescenza, cioè trasformando i raggi ultravioletti (invisibili) contenuti nella luce che incide sulla carta, in radiazioni visibili di maggior lunghezza d'onda generalmente azzurre che vengono riemesse dalla superficie del foglio, assieme alla luce visibile riflessa, facendo apparire la carta più chiara. Si tratta, quindi, di un effetto puramente ottico che dipende essenzialmente dalla quantità di raggi ultravioletti con cui il foglio di carta viene illuminato. A tale scopo danno l'effetto migliore la luce diurna e le lampade fluorescenti mentre le lampade ad incandescenza sono povere di raggi ultravioletti. Le carte contenenti sbiancanti ottici sotto la luce di Wood (radiazioni ultraviolette monocromatiche a 254 nm e 360 nm) presentano una vivida fluorescenza azzurra o azzurra-verdastra.

La coloritura della carta è un'operazione con la quale si conferisce alla carta una colorazione stabile e distribuita uniformemente nello spessore del foglio. Può essere effettuata in impasto o in superficie per mezzo di coloranti solubili o di pigmenti colorati.

Essa si distingue dalla patinatura con pigmenti colorati che interessa la sola superficie della carta.

GIANCARLO IMPAGLIAZZO - DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

J. H. GRAFF, *A Color Atlas for Fiber Identification*, The Institute of Paper Chemistry, Wisc., 1940.
M. LENSI, *La cellulosa e le sue applicazioni industriali*, Firenze, Casa editrice del dott. Carlo Cya, 1953.
AA. N. J. HEYN, *Fiber Microscopy*, New York, Wiley-Interscience, 1954.
L. A. ISENBERG, *Pulp and Paper Microscopy*. The Institute of Paper Chemistry, Wisc., 1959[3]
Norma TAPPI T401 m-60, *Fiber Analysis of Paper and Paperboard*, 1960.
E. GIANNI, *L'industria della carta*, I, Milano, Hoepli, 1961.
I. FABBRI-A. QUATTRUCCI, *Metodo gravimetrico per la determinazione dei principali costituenti minerali della patina e della carica della carta*, in «Cellulosa e carta», XVI (1965), n. 8, pp. 18-23.
Norma TAPPI T488 ts-65, *Microscopical identification of fillers in paper*, 1965.
M. LUCIANI, *Identificazione della caseina e della gelatina nella carta*, in "Cellulosa e Carta", XVII (1966), n. 8, pp. 16-19.
B. L. BROWING, *The nature of paper*, in «Deterioration and Preservation of Library Materials», 1969, pp. 18-38.
J. CHIAVERINA, *Analyse microscopique des charges des papiers*, in *Les techniques de laboratoire dans l'étude des manuscrits*, *Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique*, Parigi, 13-15 settembre 1972, pp. 95-102.
J. CHIAVERINA, *Determination de la composition fibreuse des papiers*, in *Les techniques de laboratoire dans l'étude des manuscrits*, *Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique*, Parigi, 13-15 settembre 1972, pp. 135-142.
G. POLES-A. DELLA GIOVANNA, *Analisi microscopica delle fibre naturali della carta*, Cuneo, Associazione Tecnica Italiana per la cellulosa e per la carta (ATICELCA), 1974.
G. CERAGIOLI, *Caratteristiche delle fibre e proprietà della carta*, in "Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano", Roma, Ente Nazionale per la Cellulosa e la Carta, 1970-1971, 1975, pp. 161-172.
B. L. BROWING, *Analysis of paper*, New York, Marcel Dekker, 1977.
A. CALVI, *I candeggianti ottici ed il loro impiego nell'industria della carta*, in "Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto Tecnico di Fabriano", Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1973-74, 1977, pp. 121-136.
P. FORTE, *Materie prime fibrose nei loro impieghi specifici*, in "Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto Tecnico di Fabriano", Roma, Ente Nazionale per la Cellulosa e la Carta, 1973-74, 1977, pp. 137-146.
F. KEITH HALL, *La pasta di legno*, in «Le Scienze», n. 71, 1974, pp. 40-50.
P. CULICCHI, *Generalità sulle cellulose*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto Tecnico di Fabriano*, *1974-75,* Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1978, pp. 137-146.

E. GRANDIS, *Applicazione del diagramma di cromaticità alla coloritura e nuanzatura della carta*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano, 1974-75*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1978, pp. 315-323.
R. SIGNORILE, *Impasti cartari*, in *"Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano"*, *1975-76,* Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1979, pp. 171-198.
Handbook of paper science, 1, The raw meterials and processing of papermaking, H. F. Rance, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
R. H. ATALLA, *The crystallinity of cellulosic fibers. Dependence of history and influence on properties*, in «Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value», American Chemical Society, vol. II, 1981, pp. 169-176.
J. MICALEFF, *Il colore e l'impiego dei coloranti nella carta*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano*, *1977-79,* Roma, Ente Nazionale per la Cellulosa e la Carta, 1982, pp. 171-184.
L. MITA, *Riconoscimento delle fibre usate nella manifattura della carta*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 39, 1984-85, pp. 107-118.
E. GRANDIS, *Aspetti teorici della collatura in impasto*, in «Cellulosa e carta», XXXVI, 1985, n. 2, pp. 64-70; n. 3, pp. 50-56.
S. A. WALKDEN, *Collatura neutra con chetene dimero*, in «Industria della carta», vol. 23, n. 2, 1985, pp. 81-85.
E. GRANDIS, *Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone*, Associazione tecnica italiana per la cellulosa e per la carta (ATICELCA), 1989.
D. RUGGIERO, *Fibre e analisi microscopica*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 43, 1989, pp. 185-196.
MARIA-SISKO ILVESSALO-PFAFFLI, *Fiber Atlas. Identification of Papermaking Fibers*, Springer Series in Wood Science, T. E. Timell, 1995.

La carta: caratteristiche fisiche e tecnologiche

La carta è costituita da un intreccio disordinato di fibre di cellulosa tenute assieme da legami idrogeno. Questi inoltre sono responsabili della formazione della fibra poiché legano le catene cellulosiche in una struttura complessa.Il legame può avvenire in quanto lungo la catena di cellulosa sono presenti numerosi ossidrili liberi i quali, oltre a legare tra loro le catene di cellulosa (legame intrafibra) e le fibre fra loro (legame interfibra), sono responsabili di una forte affinità per l'acqua.

La cellulosa anidra può esistere solo in un ambiente che non contenga la minima traccia di acqua. Se invece è esposta all'aria, essa sottrae il vapor d'acqua ivi presente per mettersi in equilibrio con l'ambiente.

L'assorbimento di acqua nella cellulosa avviene in tre fasi successive: adsorbimento colloidale, imbibizione, assorbimento capillare.

L'adsorbimento colloidale dipende dal fatto che l'acqua è un liquido polare che sente fortemente l'attrazione degli ossidrili della cellulosa, ai quali si lega con legami idrogeno. La formazione di questi legami avviene con sviluppo di calore (reazione esotermica). Le prime molecole di acqua sono legate alla cellulosa in maniera particolarmente energica; infatti quando si cerca di disidratare la cellulosa mediante riscaldamento rimane sempre una piccola percentuale di acqua (0,5-1%) che può essere eliminata solo con accorgimenti speciali. La fase di adsorbimento colloidale prosegue fino ad un contenuto d'acqua di circa il 4% poiché man mano che gli ossidrili della cellulosa si legano a quelli dell'acqua va diminuendo la forza del legame.

Se le condizioni ambientali lo permettono, la cellulosa continua a sottrarre vapor d'acqua all'ambiente. In questa fase, detta di imbibizione, l'acqua non è trattenuta tramite il legame idrogeno, ma è assorbita fisicamente entro gli interstizi tra le catene cellulosiche come acqua libera. La sua quantità può raggiungere il 30%.

Se la carta è messa a diretto contatto con l'acqua allo stato liquido si ha l'assorbimento capillare in cui l'acqua è trattenuta, per fenomeni di capillarità, nel lume delle fibre e nei pori macroscopici. La quantità di acqua può arrivare al 200%.

Il contenuto di acqua della carta dipende dall'umidità relativa dell'aria con cui la carta è a contatto. La carta tende sempre a porsi in equilibrio con l'ambiente cedendo acqua se viene posta in un ambiente più secco, assorbendola nel caso contrario.

L'acqua modifica le caratteristiche fisiche della carta. Con l'aumento del contenuto d'acqua aumenta il peso e il volume della carta; si rompono parzialmente

i legami idrogeno interfibra il che comporta una diminuzione della rigidità con il conseguente aumento dell'allungamento alla rottura, della resistenza alla lacerazione e alla piegatura e la diminuzione della resistenza alla trazione e allo scoppio.

L'acqua fa rigonfiare la parete cellulare della fibra accrescendo le dimensioni della fibra stessa soprattutto in direzione radiale. Per immersione in acqua (idroespansività) si può arrivare ad un aumento del diametro del 20%, mentre l'aumento di lunghezza è trascurabile, non più dell'1%. Per semplice assorbimento di umidità dall'ambiente (igroespansività) queste variazioni sono molto più contenute: il diametro della fibra può crescere fino al 4,5% mentre l'aumento della lunghezza rimane al di sotto dell'1%.

Le dimensioni del foglio di carta non seguono fedelmente le variazioni dimensionali delle fibre in quanto, avendo la carta una struttura porosa gli interstizi, aventi dimensione dello stesso ordine di grandezza di quello delle fibre stesse, riescono a limitare la gran parte delle variazioni di volume delle fibre. L'entità della variazione dimensionale è fortemente direzionale nel senso che è molto più grande nella direzione trasversale rispetto a quella longitudinale. Ad esempio variando l'umidità relativa dell'ambiente dal 10 al 90% si ha un aumento della lunghezza del foglio di carta del 2% in senso trasversale e dello 0,5% in senso longitudinale. Questo dipende dall'orientamento preferenziale delle fibre in quest'ultima direzione che si determina durante la fabbricazione della carta. Nel corso della fabbricazione della carta moderna in macchina continua a tavola piana, le fibre cadono su una rete (o tela) in rapido movimento (60 Km/h) per cui tendono a disporsi nella direzione del movimento. Anche se vi sono degli accorgimenti tecnici per limitare questo fenomeno, come l'impartire alla rete dei movimenti trasversali, è inevitabile che la maggioranza delle fibre si orientino nel verso di fabbricazione (verso macchina o longitudinale). Questa anisotropia direzionale spiega la diversità delle escursioni dimensionali del foglio di carta nelle due direzioni.

L'anisotropia direzionale non è riscontrabile nella carta antica in quanto, essendo fabbricata a mano, le fibre si dispongono in maniera casuale.

Il foglio di carta presenta, inoltre, una diversità nelle due facce. La superficie che è stata a contatto con la rete della tavola piana prende il nome di "lato tela", mentre la faccia opposta di "lato feltro". Il lato tela presenta una struttura più aperta e porosa, povera di fibre fini e di particelle di carica minerale; il contrario avviene per il lato feltro. Inoltre il lato tela può conservare l'impronta della rete. L'anisotropia della faccia può comportare un diverso grado di assorbimento dell'inchiostro da stampa.

Come già accennato, il contenuto d'acqua della carta è funzione dell'umidità relativa dell'aria. Al variare di quest'ultima variano perciò significativamente alcune caratteristiche fisiche della carta stessa. Pertanto, per ottenere risul-

tati delle prove su carta riproducibili e confrontabili, si rende indispensabile che essa abbia sempre un identico contenuto d'acqua. Per ottenere ciò, le prove devono essere condotte in un ambiente nel quale circoli aria avente una umidità relativa ed una temperatura note e controllate e, a sua volta, la carta in esame deve permanere in detto ambiente fino ad arrivare allo stato di equilibrio, raggiunto il quale si dice che la carta si è condizionata.

Le condizioni termoigrometriche della sala prove sono oramai normalizzate e adottate dalla maggioranza dei paesi industrializzati. I valori sono 23°C per la temperatura e 50% per l'umidità relativa. Per il raggiungimento della condizione di equilibrio occorrono circa 4 ore per la carta e 8 ore per il cartone.

Porre la carta in un ambiente condizionato per il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio non è, però, sufficiente perché le sue proprietà assumano lo stesso valore. Infatti, per il fenomeno dell'isteresi igrometrica, due campioni di carta identici, uno inizialmente molto umido e l'altro molto secco si porteranno in equilibrio con l'atmosfera del locale condizionato su contenuti d'acqua diversi (maggiori per il primo rispetto al secondo). In questo caso si rende necessario un precondizionamento della carta a valori di umidità relativa molto bassa (20-25%) in modo da avere un identico punto di partenza.

L'umidità relativa dell'ambiente di condizionamento deve essere mantenuta entro limiti piuttosto ristretti (± 2%) poiché le sue variazioni influenzano in maniera determinante i valori delle caratteristiche meccaniche.

Per la temperatura la tolleranza potrebbe essere più ampia poiché influisce meno sulle proprietà meccaniche. Tuttavia essa agisce in maniera determinante sulla viscosità dei fluidi (aria, acqua, olio, inchiostro) influenzandone la velocità di penetrazione e di conseguenza le prove di assorbimento e permeabilità della carta a tali fluidi. È pertanto opportuno che anche la temperatura sia mantenuta entro ristretti limiti di variazione (± 1°C).

Le caratteristiche meccaniche della carta sono strettamente legate alla quantità di fibre per unità di superficie, alla loro natura e alle modifiche apportate alla loro struttura per rendere più favorevole la formazione dei legami fra di loro, nonché agli additivi impiegati nella fase di fabbricazione e alle operazioni eseguite sul foglio di carta in formazione.

Non essendo agevole contare le fibre e, considerando che esse possono essere di morfologia e dimensioni molto variabili, si fa ricorso al peso. La grammatura, infatti, è il peso per unità di superficie e viene espressa in g/m^2.

Tutte le misure fisiche effettuate sulla carta non possono prescindere dalla grammatura. Ad esempio se si sottopone a trazione un cartone senz'altro si avranno dei valori di resistenza molto più elevati di quelli ottenibili con una carta sottile di tipo extra strong. Generalmente, però, il cartone è costituito da

fibre di basso pregio e quindi riesce ad avere una resistenza meccanica elevata solo grazie ad una grammatura notevole. Infatti se si eseguisse il rapporto resistenza alla trazione/grammatura esso risulterebbe nettamente maggiore per la carta extra strong. Pertanto è indispensabile conoscere sia i valori di resistenza in assoluto, sia rapportati alla grammatura (indici di resistenza).

A parità di grammatura si possono avere carte con spessori che variano entro limiti piuttosto ampi dando luogo a densità differenti. La densità è più propriamente definita "densità apparente" in quanto la carta è un materiale disomogeneo costituito da un susseguirsi di pieni e di vuoti. La densità apparente è la massa (espressa in grammi) dell'unità di volume della carta (espressa in cm^3) e può essere calcolata anche dividendo la grammatura (espressa in g/m^2) per lo spessore (espresso in μm).

La carta è un materiale e ad essa sono applicabili in via teorica i criteri di resistenza dei materiali e le prove relative. Nella pratica, però, si possono effettuare solo alcune prove che vengono adattate alle caratteristiche particolari della carta. Tra queste la resistenza alla trazione è la più significativa.

La resistenza alla trazione è la resistenza che una striscia di carta, di dimensioni opportune e normalizzate (180 mm di lunghezza per 15 mm di larghezza), presenta quando alle sue estremità si applica un forza crescente, orientata parallelamente al lato lungo della striscia e giacente nel piano di questa. La striscia a sua volta si deforma, aumentando la propria lunghezza, fino al momento in cui avviene la rottura.

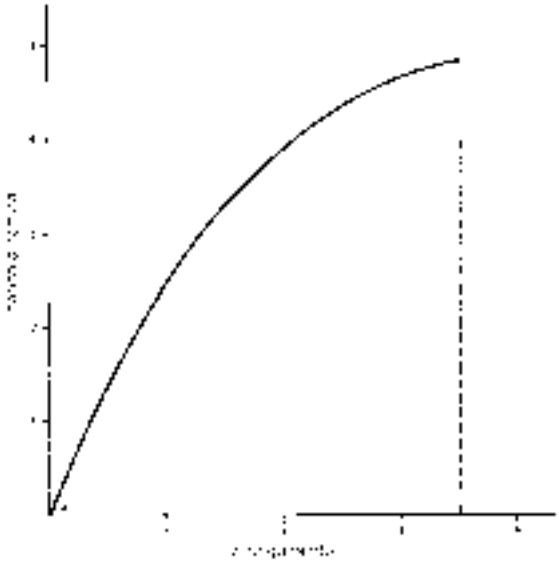
La relazione tra carico applicato alla striscia e relativa deformazione (allungamento) può essere rappresentata graficamente in un sistema cartesiano ponendo sull'asse delle ordinate il carico applicato (espresso in Kg o, più propriamente, in Newton) e sull'asse delle ascisse la deformazione (espressa in mm o come valore percentuale). Dalla prove di trazione si ricava una curva (fig. 1) che si interrompe bruscamente all'atto della rottura del campione di carta.

Il carico agente in quel momento prende il nome di "carico di rottura" [1], mentre la deformazione è detta "allungamento alla rottura" [2]. Nel primo tratto della curva, che è rettilineo (la deformazione è direttamente proporzionale

---

[1] L'espressione del carico di rottura in Kg per una larghezza di provino di 15 mm è stata attualmente sostituita dal Newton previsto dal sistema internazionale delle unità di misura "SI" (1 Newton = 9,81 Kgf). Per tener conto della larghezza del provino di carta, si riferisce il valore ottenuto ad una striscia larga 1 metro, esprimendo il risultato in Kilonewton al metro. In questo modo si elimina ogni ambiguità con i valori ottenuti in quei paesi dell'America del Nord che adottano provini larghi 1 pollice, ossia 25,4 mm.

[2] L'allungamento alla rottura è solitamente espresso come rapporto percentuale tra l'allungamento del provino alla rottura e la sua lunghezza iniziale. È perciò un numero adimensionale.



1. Prova di trazione: diagramma carico-allungamento (vedi: E. Grandis, Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone, ATICELCA, 1989)

al carico applicato) e piuttosto breve, la carta ha un comportamento elastico cioè all'annullarsi del carico applicato essa riprende le sue dimensioni iniziali. Questo primo tratto è valido fino al limite di proporzionalità, oltre il quale la carta conserva le caratteristiche di corpo elastico, ma non la proporzionalità tra carico e deformazione. Oltrepassato, poi, il limite di elasticità la deformazione diventa plastica cioè rimuovendo il carico la carta conserva una certa deformazione. Quest'ultimo tratto termina con la rottura della striscia di carta.

La velocità con la quale è applicato il carico è molto importante. Un carico applicato rapidamente esalta il tratto elastico della curva; un carico applicato a bassa velocità esalta, invece, il comportamento plastico. Di conseguenza le velocità con cui viene fatto crescere il carico applicato influenza il valore del carico di rottura e dell'allungamento a rottura. Se il carico è applicato più rapidamente, il carico di rottura aumenta mentre l'allungamento alla rottura diminuisce.

Il risultato della prova di trazione dipende dall'orientamento che l'asse della striscia di carta presenta rispetto alla direzione di fabbricazione. Per tale motivo si eseguono due determinazioni: una nel verso macchina, l'altra in quello trasversale. Nel verso macchina il carico di rottura risulta più alto; esattamente l'opposto avviene per l'allungamento alla rottura.

Inoltre si avrà una resistenza maggiore laddove si sono formati più legami interfibra cioè nel caso di una carta che ha subito una buona raffinazione. La lunghezza delle fibre ha un'influenza più limitata.

Un alto contenuto d'acqua della carta fa diminuire sensibilmente il carico di rottura e aumentare l'allungamento alla rottura. Questo fatto fa comprendere quanto sia indispensabile, per una riproducibilità dei risultati, un preventivo condizionamento della carta prima delle prove.

Il carico di rottura dipende dalla grammatura per cui in base ad esso non è possibile eseguire il confronto di carte a grammatura diversa. Per superare questa difficoltà è stato introdotto il concetto di "lunghezza di rottura" che rappresenta la massima lunghezza, espressa in metri, a cui può giungere una striscia di carta prima di rompersi per effetto del proprio peso qualora fosse sospesa per una estremità. Questo indice è indipendente sia dalla grammatura che dalla larghezza della striscia di carta.

La resistenza allo scoppio della carta è la resistenza che questa presenta quando è sottoposta ad una forza agente perpendicolarmente alla sua superficie. È determinata con lo scoppiometro, un apparecchio nel quale, su un provino di carta ben teso e fissato saldamente lungo un contorno circolare, si fa agire, attraverso una membrana di gomma, una pressione uniforme e progressivamente crescente che fa imborsare sempre più la carta fino a provocarne la rottura. Su di essa influiscono in modo complesso la resistenza alla trazione e l'allungamento della carta. La forza applicata è pressoché distribuita uniformemente nelle varie direzioni, ma la ripartizione delle tensioni all'interno del foglio è fortemente influenzata dalla anisotropia del verso della carta. La linea principale di rottura del provino è solitamente nel verso perpendicolare al verso di macchina in quanto in tale direzione vi è un minore allungamento.

La resistenza allo scoppio è influenzata in maniera simile dagli stessi parametri che agiscono sulla resistenza alla trazione, in particolare aumenta con il procedere della raffinazione che fa crescere il numero dei legami interfibra.

Questa prova presenta dei vantaggi pratici rispetto alla prova di trazione quali la maggiore rapidità e facilità di esecuzione e il fatto che il risultato è espresso da un unico valore, rappresentato dalla pressione di scoppio (espressa in Kilopascal), invece di quattro (carico di rottura e allungamento alla rottura nei due versi). Proprio per quest'ultimo motivo la prova di scoppio dà un'informazione meno completa.

La resistenza allo scoppio è, in prima approssimazione, direttamente proporzionale alla grammatura. Si può determinare, però, un indice di scoppio, ottenuto facendo il rapporto tra la pressione di scoppio e la grammatura, che

risulta indipendente da quest'ultima grandezza e permette il confronto di carte a grammatura diversa.

La prova di resistenza alla lacerazione interna simula la lacerazione che interviene quando un foglio di carta è danneggiato e presenta un taglietto sui margini, anche di poco conto, che può propagarsi per effetto di una sollecitazione perpendicolare al taglio stesso fino alla separazione del foglio in due parti.

La resistenza alla lacerazione interna è la forza occorrente per proseguire la lacerazione per un dato numero di centimetri su un provino, costituito da foglietti di carta in numero e dimensioni normalizzati, sui cui è stato eseguito un preventivo taglio di dimensioni prefissate e costanti. Rappresenta, perciò, un lavoro (lavoro = forza x spostamento). Poiché, però, lo spostamento è un valore costante (lunghezza del tratto da lacerare), la resistenza alla lacerazione interna viene valutata semplicemente come forza ed è attualmente espressa in millinewton.

La forza applicata nella prova è essenzialmente una sollecitazione di taglio e dipende fortemente dalla lunghezza delle fibre.

La resistenza alla lacerazione interna è l'unica tra le proprietà di resistenza della carta il cui valore diminuisce al progredire della raffinazione. Aumentando il grado di raffinazione inevitabilmente si ha un accorciamento delle fibre e un irrigidimento della struttura del foglio di carta, due elementi che fanno diminuire sensibilmente tale caratteristica meccanica.

Una elevata umidità relativa, facendo diminuire la rigidità della carta, comporta un aumento della resistenza alla lacerazione interna.

Anche per questa caratteristica si può calcolare un indice che risulta indipendente dalla grammatura della carta.

La resistenza alla piegatura è una prova particolarmente significativa per quei tipi di carta che sono destinati ad essere frequentemente maneggiati. È esperienza comune, ad esempio, che la carta moneta, le carte geografiche ed i registri vengono continuamente piegati e riaperti lungo delle linee fisse e tendono col tempo a lacerarsi in corrispondenza delle stesse.

La prova di resistenza alla piegatura può essere definita come il numero di piegature che una striscia di carta di dimensioni normalizzate (100 mm di lunghezza per 15 mm di larghezza), è in grado di reggere sotto uno sforzo di trazione avente un valore prefissato.

Questa prova è una prova di fatica sulla quale influiscono in vario modo la flessibilità della carta, la resistenza e l'allungamento alla trazione, la lunghezza delle fibre e la loro uniforme distribuzione nel foglio (speratura). La piega è eseguita lungo una linea prefissata al centro della striscia di carta. Lungo tale linea la sollecitazione di doppia piegatura provoca un graduale allentamento dei lega-

mi interfibra con conseguente diminuzione della resistenza a trazione. Quando quest'ultima diventa minore della tensione applicata (di solito 1 Kg) la striscia si rompe. Il numero di doppie pieghe risulta maggiore nel verso macchina.

La resistenza alla piegatura aumenta al progredire della raffinazione; quando però questa è molto spinta la carta diventa più rigida e le fibre più corte, fattori che portano ad una diminuzione della resistenza.

La resistenza alla piegatura risente in misura notevole dell'influenza dell'umidità relativa; un suo valore molto elevato, anche se tende ad indebolire i legami interfibra, fa aumentare la flessibilità delle fibre con il risultato di una maggiore resistenza.

L'aumento della grammatura fa crescere la resistenza alla piegatura; poiché però tale aumento è accompagnato da un aumento di spessore con un conseguente irrigidimento della carta ad un certo punto la situazione si inverte. Siccome non esiste una proporzionalità diretta tra grammatura e spessore e tra grammatura e resistenza non si può definirne un indice.

I risultati della prova presentano una variabilità molto grande in quanto la sollecitazione di piegatura avviene lungo una linea fissa della striscia di carta che, vista la disomogeneità del materiale, può presentare una resistenza molto differente da quella riscontrabile in altre zone della striscia stessa. Per questo motivo, per avere dei valori di resistenza rappresentativi dell'intero foglio di carta, occorre ripetere la prova su un gran numero di campioni, di solito molto più numeroso di quelli previsti per le altre prove meccaniche (10 per ogni direzione). Nonostante la dispersione dei risultati, è una prova importante in quanto è molto sensibile agli effetti prodotti dall'invecchiamento.

La carta non collata non è adatta a ricevere la scrittura con inchiostri liquidi; pertanto la prova del grado di collatura è indispensabile per le carte da scrivere (utilizzando inchiostri liquidi) e da stampa (utilizzando il sistema offset). Si dice che una carta è collata quando essa oppone una certa resistenza alla penetrazione spontanea dei liquidi acquosi, che sono assorbiti istantaneamente da una carta non collata.

Vi sono diversi metodi per la determinazione del grado di collatura i quali differiscono tra loro per le condizioni di prova e la natura del liquidi impiegato. Il liquido più comune è l'acqua; per le carte da scrivere si preferisce adoperare l'inchiostro.

Molti metodi sono basati sulla misurazione del tempo necessario perché il liquido, messo a contatto con una faccia della carta, raggiunga la faccia opposta (prove di penetrazione). Un altro metodo consiste, invece, nel quantificare l'acqua assorbita dalla carta.

Prove più empiriche, ma comunque efficaci, sono le prove di bagnabilità

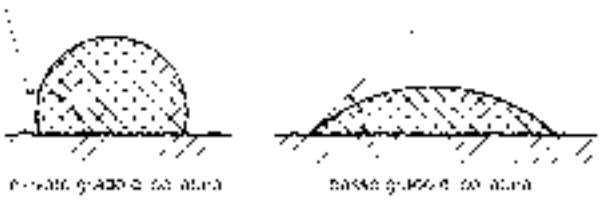
che, sebbene abbiano uno scopo specifico ben delimitato, possono essere considerate prove di collatura. Tra queste si citano la prova dell'angolo di contatto e la prova di scrivibilità.

La prova dell'angolo di contatto consiste nel porre una goccia d'acqua sulla superficie della carta. Se essa è ben collata, la goccia d'acqua tende ad assumere una forma sferica; nel caso contrario la goccia si allarga subito formando una macchia piatta. La maggiore o minore approssimazione alla sfera dà un'indicazione del grado di collatura. Come misura del fenomeno si assume l'angolo di contatto, cioè l'angolo che la tangente alla superficie della goccia nei punti in cui questa tocca il foglio, forma con il piano del foglio stesso, dalla parte della goccia. Un angolo di contatto ampio è indice di un elevato grado di collatura (fig. 2).

La prova di scrivibilità consiste nel tracciare sulla carta, con un pennino da intingere nel calamaio, righe di diversa larghezza che si incrociano e nell'osservare se si manifestano trapelamento (il segno dell'inchiostro traspare sulla faccia opposta del foglio di carta), spandimento (il segno tende ad allargarsi in maniera regolare), sbavature (il segno tende ad allargarsi in modo irregolare e frastagliato). Una carta ben collata limita al massimo i tre fenomeni sopracitati.

La carta, come ogni altro materiale, subisce un deterioramento col trascorrere del tempo. Questo deterioramento si manifesta con fenomeni di natura fisica e chimica. Quest'ultimo aspetto sarà ampiamente trattato nei capitoli seguenti. Per quel che riguarda i fenomeni di natura fisica, i più importanti sono la perdita di resistenza meccanica della fibra di cellulosa e, di conseguenza, del foglio di carta e l'ingiallimento.

Per definire con più precisione questi aspetti si fa ricorso alla cosiddetta "stabilità all'invecchiamento". Non essendo possibile attendere il responso dell'invecchiamento naturale, sono state messe a punto delle tecniche di invec-



2. Angolo di contatto dell'acqua per due carte di bagnabilità diversa

chiamento artificiale accelerato che tentano di simulare il semplice trascorrere del tempo. A tale fine la carta viene sottoposta a condizioni estreme di temperatura, umidità ed irraggiamento luminoso e, a volte, ad atmosfere aggressive. I metodi di invecchiamento sono già standardizzati, ma si continuano a ricercare condizioni e metodologie più significative per simulare l'invecchiamento naturale come pure è oggetto di discussione la scelta delle grandezze chimiche e fisiche che meglio possono fungere da parametri di controllo dei suoi effetti. I parametri meccanici attualmente presi in considerazione sono la resistenza alla doppia piegatura e la resistenza alla lacerazione interna.

Un altro indice significativo è la misura dell'avvenuto ingiallimento della carta. L'ingiallimento della carta, oltre ad essere un fenomeno antiestetico e che peggiora la leggibilità dello scritto, è, infatti, un indice di reazioni degradative. Si può indurre artificialmente sottoponendo la carta a valori elevati di temperatura ed umidità, ma soprattutto con l'irraggiamento. La resistenza all'ingiallimento presentata dalla carta che è stata sottoposta ad irraggiamento viene definita "solidità alla luce". Il metodo più probante per determinarla consiste nell'esporre la carta alla luce del sole. Si può operare all'aperto, in modo che la luce colpisca direttamente la carta, oppure dietro il vetro di una finestra. Questo metodo è piuttosto empirico poiché conta molto l'orientamento del campione rispetto al sole la cui luce è pure molto variabile nel tempo. Per tale motivo si ricorre a metodi alternativi utilizzando sorgenti luminose artificiali ricche di radiazioni ultraviolette. Tra queste la più utilizzata è la lampada allo xeno.

Lo xenotest che è l'apparecchio standard per la simulazione dell'esposizione alla luce solare utilizza, appunto, una lampada allo xeno opportunamente filtrata per eliminare quelle radiazioni non presenti nella luce solare. Attorno alla lampada si trova una giostra portacampioni che roteando imita le alternanze di luce ed ombra. Si possono, inoltre, ricreare all'interno dell'apparecchio le condizioni di temperatura ed umidità desiderate. L'efficacia dello xenotest è di parecchie volte superiore a quella della luce solare e pertanto la durata dell'esposizione dei campioni di carta può essere notevolmente ridotta.

La valutazione dell'effetto del trattamento (calore, umidità, irraggiamento) viene effettuata mediante la misura del grado di bianco. Il grado di bianco della carta è rappresentato dal suo indice riflettometrico, determinato con un riflettometro a filtri, per mezzo della radiazione ottenuta facendo passare la luce di una lampada ad incandescenza attraverso un filtro da cui emerge una luce di colore blu. Poiché la luce che illumina la carta è di colore blu, il grado di bianco è definito più precisamente "indice riflettometrico nel blu (IRB)". Per la sua determinazione è stata scelta la luce blu perché evidenzia meglio il tono leggermente giallo già tipico della cellulosa e che tende ad aumentare con

l'invecchiamento. Il suo valore è espresso in percentuale dove il 100% rappresenta un bianco ideale perfetto, cioè una superficie che riflette la totalità della luce incidente. Nella pratica nessun tipo di carta, anche se opportunamente trattata, raggiunge tale valore. La misura del grado di bianco è importante sia come valore assoluto che come diminuzione dopo l'invecchiamento.

La carta ha come scopo primario quello di costituire un supporto per la scrittura. È quindi essenziale che la lettura non sia disturbata dalla scrittura presente sul verso dello stesso foglio o sul foglio sottostante. La misurazione del grado di opacità della carta è quindi importante per attribuire una qualità merceologica alle carte da scrivere e da stampa.

Sebbene l'invecchiamento non alteri l'opacità della carta, un restauro improprio, al contrario, ne può abbassare il valore.

La carta è un materiale di per se abbastanza opaco poiché ha una struttura disomogenea costituita da pieni (fibre di cellulosa, cariche minerali, ecc) e da vuoti (aria). Un fascio parallelo di raggi di luce che incide sulla superficie della carta viene parzialmente riflesso e, in massima parte, penetra all'interno del foglio diffondendosi in tutte le direzioni. All'interno del foglio di carta i singoli raggi subiscono una serie di riflessioni e rifrazioni a causa del passaggio attraverso mezzi ad indice di rifrazione diverso (aria e cellulosa) che ne alterano la direzione originaria facendoli emergere dalla parte opposta del foglio in maniera disordinata. Per questo motivo l'immagine della scrittura presente sul lato colpito dalla luce non sarà ricostituita sulla faccia opposta.

Se, invece, si riempiono gli spazi vuoti con sostanze ad indice di rifrazione più alto di quello dell'aria, oppure si riduce il loro volume, la luce incidente avrà maggiori possibilità di attraversare lo spessore del foglio senza subire eccessive rifrazioni consentendo all'immagine presente sul verso di apparire sul retro.

Un restauro improprio può abbassare l'opacità sia per via di un massivo impiego di colla che va a riempire i pori della carta, sia per una forte pressatura in fase di asciugatura dopo i trattamenti ad umido che riduce il volume dei pori stessi.

Nel caso di carte per le quali è richiesta una bassa opacità (ad esempio le carte per il disegno tecnico), essa viene ottenuta fabbricando una carta molto compatta tramite una raffinazione molto spinta. Nel passato si utilizzava il sistema dell'impregnazione, ovvero si faceva assorbire alla carta una sostanza con un indice di rifrazione simile a quello della cellulosa come ad esempio l'olio di lino cotto.

L'opacità viene calcolata sulla base della misurazione di due fattori di riflettanza: uno di un singolo foglio di carta poggiato su un fondo nero (R_0) e uno

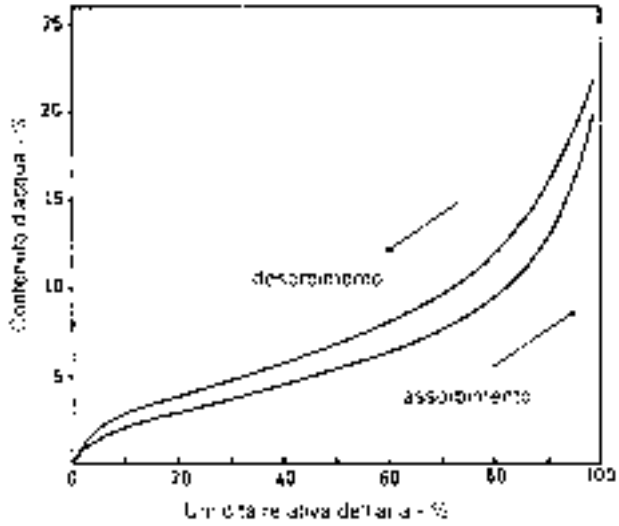
dello stesso foglio poggiato su una mazzetta di fogli della stessa carta (R_+). La relazione che determina l'opacità è la seguente:

$$\text{Opacità} = (R_0/R_+) \times 100.$$

Isteresi igrometrica

L'umidità relativa di equilibrio della carta dipende dal suo contenuto di acqua. Tuttavia non vi è una corrispondenza biunivoca fra l'umidità relativa dell'aria e il contenuto di acqua della carta in quanto per una dato valore della prima grandezza non corrisponde un unico valore della seconda. Infatti per il fenomeno della isteresi igrometrica, il contenuto d'acqua (umidità) di una carta all'equilibrio è diverso a seconda che lo stato di equilibrio sia raggiunto partendo da uno stadio più umido o più secco della carta stessa. Più precisamente, il contenuto d'acqua della carta all'equilibrio è maggiore quando l'umidità di partenza è maggiore di quella di arrivo, minore nel caso opposto. Il fenomeno può essere descritto tramite il diagramma di isteresi igrometrica che riporta in ascisse l'umidità relativa dell'aria e in ordinate il contenuto percentuale di acqua della carta (fig. 3).

L'isteresi igrometrica è rappresentata da due curve. Quella inferiore (isoterma di assor-



3. Diagramma di isteresi igrometrica (vedi: E. Grandis, Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone, ATICELCA, 1989)

bimento) descrive la variazione di contenuto d'acqua della carta al variare dell'umidità relativa ambiente dallo 0 al 100%, mentre la superiore (isoterma di desorbimento) corrisponde ad una diminuzione progressiva dell'umidità relativa dell'aria dal 100 allo 0%.

L'assorbimento di acqua è un fenomeno più rapido del desorbimento; ovviamente il fenomeno in questione diviene sempre più lento man mano che ci si avvicina allo stato di equilibrio.

Per valori di umidità relativa dell'aria compresi tra il 30 ed il 70%, si ha mediamente un 1% di differenza tra i valori del contenuto d'acqua, a parità di umidità relativa dell'aria.

L'andamento delle isoterme di assorbimento e di desorbimento è analogo per le varie materie fibrose, ma spostato a livelli differenti. Si può affermare che al 50% di umidità relativa dell'aria, lo straccio di cotone e le cellulose nobili hanno un contenuto di acqua del 6%; le cellulose gregge dell'8%, la pastalegno del 10%.

Un aumento di temperatura, a parità di umidità relativa, produce una diminuzione del contenuto d'acqua della carta con una influenza assai modesta.

GIANCARLO IMPAGLIAZZO-DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

G. BOTTO MICCA-E. GRANDIS, *Carta*, estratto dalla enciclopedia della stampa, Torino, Società editrice internazionale, 1969.
G. CERAGIOLI, *Caratteristiche delle fibre e proprietà della carta*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano*, *1970-71*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1975, pp. 161-172.
E. GRANDIS, *Come nasce un metodo di prova*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano*, *1970-71*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1975, pp. 47-62.
V. CAGNA, *Il sistema internazionale delle unità di misura "SI"*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e per la carta, 1976.
E. GRANDIS, *Relazioni fra acqua e carta*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano*, *1972-73*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1976, pp. 257-282.
E. GRANDIS, *Determinazione del colore e del grado di bianco con l'apparecchio Elrepho*, in *Ciclo di conferenze agli studenti dell'Istituto tecnico di Fabriano*, *1973-74*, Roma, Ente nazionale per la cellulosa e la carta, 1977, pp. 305-334.
A.W. MCKENZIE, *The structure and properties of paper. Part. XX. The tensile properties of paper and apeprmaking fibres*, Appita, vol. 32, n. 3, 1978, pp. 207-212.
P. CALVINI-A.L. MERLANI, *Un semplice modello matematico per la correlazione tra le variazioni termoigrometriche ambientali ed il contenuto d'acqua del materiale librario*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 37, 1981, pp. 19-28.
E. GRANDIS, *Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone*, Associazione Tecnica Italiana per la Cellulosa e per la Carta (ATICELCA), 1989.
D.J. PRIEST-A. SULE, *Measuring the physical properties of paper within books*, in *Third International Institute of Paper Conservation Conference, Manchester 1-4 april 1992, Shweila Faibrass 1992*, pp. 145-152.
G. CALABRÒ, *Acqua, aria ... e carta*, in *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici*, vol. I, Torino, Umberto Allemandi & C., 1996, pp. 101-107.
H. BANSA-R. ISHII, *What Fiber for Paper Strengthening?*, in «Restaurator», vol. 20, n. 3-4, 1999, pp. 198-224.

LA PERGAMENA

STORIA E MANIFATTURA DELLA PERGAMENA

Cenni storici

Il passaggio dalla tradizione orale a quella scritta determinò la necessità di reperire supporti idonei alla scrittura. Furono individuati quindi come tali prima il papiro e successivamente la pergamena, materiale ricavato dalla pelle di animali diversi, che fu protagonista per molti secoli della tradizione letteraria.

Conosciuta probabilmente già duemila anni prima di Cristo, era impiegata dagli Egiziani, Ebrei, Assiri e Persiani sia per costruire tamburi e casse armoniche di strumenti musicali, sia come supporto scrittorio; in Grecia, invece, l'uso della pergamena era quasi del tutto sconosciuto; sembra tuttavia che anche in America centrale sia i Maya che gli Aztechi svilupparono autonomamente una tecnica per utilizzare pelli di cervo trattandole con fumo e polvere di calce. In *Naturalis Historia XIII 11*, Plinio racconta che la tecnica di lavorazione della pelle per ottenere la pergamena fu eseguita per la prima volta a Pergamo (da cui il nome pergamena), città dell'Asia Minore, per iniziativa del re Eumene II (195-158 a.C.) poiché il faraone Tolomeo Epifanio aveva proibito l'esportazione del papiro dall'Egitto. Anche se non si ha la certezza assoluta di questo dato, è sicuro che nel periodo ellenistico fiorì l'industria della pergamena e Pergamo divenne l'emporio più noto del Mediterraneo.

Nel Medio Evo si generalizzò l'uso della pergamena che prese il nome di charta, charta membrana o semplicemente membrana. Per la sua realizzazione furono utilizzati vari animali da cui i nomi di charta vitulina, caprina, ovina, montina. La più pregiata era quella di feti di agnelli, detta charta virginea, perché più bianca, più sottile e sufficientemente robusta.

Per un lungo periodo la pergamena fu usata contemporaneamente al papiro per sostituirlo poi del tutto a partire dal IV sec. d.C. Indubbiamente, a questo uso in parallelo sono da addebitare le differenze che emersero dal confronto dei due supporti e che evidenziarono l'assoluta superiorità della pergamena. Il suo successo derivò dalla esaltazione di alcune precise ed originali qualità come la durabilità e la stabilità; a questi requisiti che garantivano una migliore affidabilità del supporto scrittorio si aggiunsero dei notevoli vantaggi economici, derivanti da una più facile reperibilità del materiale membranaceo rispetto al papiro che era prodotto quasi esclusivamente in Egitto. L'opacità della perga-

mena permetteva inoltre l'utilizzazione delle due facce (*recto* e *verso*) per la scrittura ovvero un concreto impiego di materiale senza sprechi superflui e la sua solidità consentiva infine di eseguire rasure e reiscrizioni. Nel Medio Evo infatti si raschiarono con procedimenti diversi i testi più antichi per scrivere sulla stessa pagina testi nuovi, che presero il nome di palinsesti. Varie ragioni indussero gli amanuensi medioevali a riutilizzare i vecchi manoscritti: innanzitutto gli alti costi raggiunti in alcuni periodi dalla pergamena e poi la penuria di essa in alcuni scrittorii specialmente monastici; ma non sempre i motivi furono solo economici, alcune volte si raschiarono testi ritenuti di scarso interesse. Uno dei più famosi palinsesti è il *De Repubblica* di Cicerone conservato presso la Biblioteca vaticana.

I primi libri membranacei ebbero la forma di rotoli (*volumina*); le caratteristiche di elasticità e pieghevolezza permisero al materiale di ripetere, benché con minore facilità, la forma del volume di papiro: diverse strisce di pergamena aventi al massimo la lunghezza del corpo dell'animale di provenienza, erano cucite lungo i margini corti e poi arrotolate. La tendenza che aveva questo supporto scrittorio a non rimanere perfettamente piano creava qualche difficoltà a chi scriveva; anche chi leggeva risentiva del fastidio di tenere il testo dalle due parti per evitare che si arrotolasse. Terminata la lettura, per rimettere il testo in ordine occorreva svolgerlo ed arrotolarlo in senso inverso. Questi ed altri inconvenienti portarono ben presto alla sostituzione dei libri in forma di *volumen* con quelli in forma di *codex.*

Il libro in forma di codice deriva probabilmente dai dittici e dai polittici, tavolette di legno cosparse di cera legate e ripiegate a soffietto, in uso presso i Greci e più tardi presso i Romani. I primi libri in forma di codice risalgono agli anni compresi tra la fine del I sec. e l'inizio del II sec. d.C. ed erano in genere edizioni economiche poco stimate perché, essendo scritti su entrambe le facce di ciascun foglio, i testi apparivano più stipati in uno spazio sensibilmente minore di quello che avrebbero occupato in un *volumen* di papiro. Tuttavia il libro in forma di codice ebbe rapida diffusione e dal V sec. d.C. in poi sopravvisse quasi da solo.

Con l'introduzione della carta in Europa nel XII sec., la pergamena cominciò una lunga decadenza che culminò con l'invenzione della stampa nel XV sec. in quanto il materiale membranaceo non era idoneo ad essere stampato. Se la pergamena perse la sua importanza come supporto scrittorio per i libri, non la perse tuttavia per i documenti; sopravvisse infatti per le scritture di maggior solennità e rilevanza ufficiale, politica e amministrativa ovvero per quei documenti che si riteneva dovessero durare più a lungo. Di quanto la pergamena ispirasse maggiore fiducia per ciò che riguarda la durata si ha testimonianza in

un editto del 1231 con il quale l'imperatore Federico II ordinò che tutti i documenti pubblici del Regno delle due Sicilie fossero scritti su pergamena affinché potessero portare la propria testimonianza nei secoli futuri e non rischiassero di essere distrutti dal tempo; per lo stesso motivo, già prima di lui, lo zio conte Ruggiero II di Sicilia aveva fatto riscrivere su pergamena dei privilegi concessi ad alcune comunità religiose.

Cenni di istologia della pelle

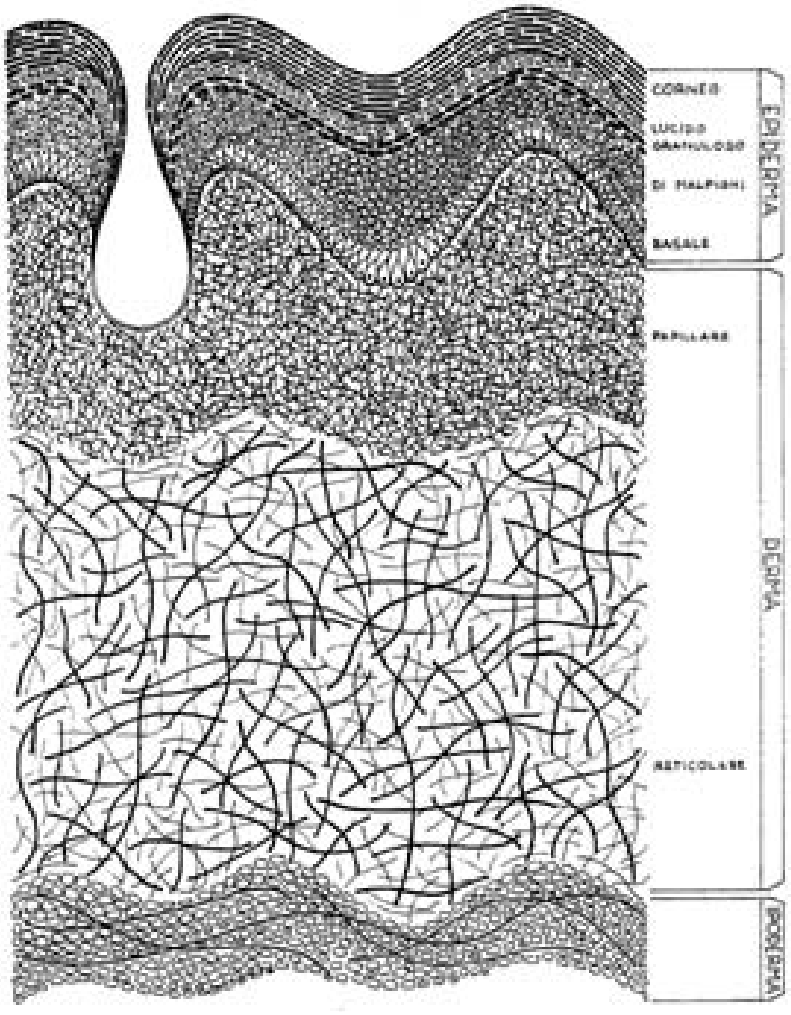
In questa sede si danno brevi cenni di istologia della pelle soffermandosi solo sulle parti strettamente necessarie ad una adeguata comprensione dei processi di lavorazione della pelle per la produzione della pergamena.

La pelle o cute è un organo che ricopre la superficie del corpo ed ha la funzione di proteggere l'organismo dall'ambiente esterno, di ricevere stimoli dall'ambiente, di servire per il ricambio di sostanze nutritive e di rifiuto, di partecipare alla termoregolazione, all'equilibrio idrico del corpo ed alla sintesi di alcune sostanze utili al metabolismo.

Se si osserva al microscopio la sezione di una pelle si notano tre strati principali: l'*epidermide* o *epiderma*, il *derma* o corion e l'*ipoderma* di spessori diversi a seconda dell'animale di provenienza e, nello stesso animale, a seconda delle parti del corpo. In fig. 1 è schematizzata la sezione di una pelle.

L'*epidermide* (parte più esterna) è costituita a sua volta da cinque strati. Il più superficiale, lo strato corneo, è formato da cellule appiattite, squamose e secche in continuo sfaldamento; segue lo strato lucido costituito da cellule senza nucleo ricche di sostanze rifrangenti e quindi lo strato granuloso, sede della melanina, pigmento che dà colore alla pelle. Al di sotto si trova uno strato di cellule tondeggianti detto strato di Malpighi ed infine lo strato basale o germinativo, sede di cellule in continua riproduzione che dà origine agli altri strati. Infatti le cellule germinative si evolvono e migrano verso la superficie producendo e riempiendosi di cheratina (proteina che serve ad impermeabilizzare la cute) fino a perdere il nucleo, divenire appiattite e perdersi per desquamazione in superficie. L'epidermide è attraversata dai peli che hanno origine nel derma.

Il *derma,* strato intermedio della pelle, è il più spesso ed il più importante in quanto è il solo dei tre strati ad essere utilizzato per ottenere la pergamena. È costituito essenzialmente da fibre di collagene (la più importante proteina della pelle) che si intrecciano in ogni direzione; gli spazi interfibra sono riempiti da altre sostanze di diversa composizione chimica. Il derma fa da supporto ai vasi



1. Schematizzazione di una pelle osservata in sezione al microscopio.

sanguigni e linfatici, alle ghiandole sebacee e sudorifere, ai follicoli dei peli. Esso consta di due strati: quello più esterno è lo strato papillare, quello più interno a contatto con l'ipoderma è lo strato reticolare; essi daranno poi origine nella pergamena ai due lati chiamati rispettivamente fiore e carniccio. Lo strato papillare è costituito da fibre sottili e compatte; contiene inoltre i follicoli dei peli la cui distribuzione forma la grana. È coperto nella parte superiore da una membrana sottile, detta membrana ialina o vitrea, che costituisce una specie di separazione

tra l'epidermide e il derma. Lo strato reticolare, sensibilmente più spesso, è costituito da fibre più spaziate e di maggiori dimensioni.

L'*ipoderma* è la parte più interna della pelle e va man mano confondendosi col derma soprastante. Contiene cellule adipose quindi maggiore quantità di grasso e poche fibre di collagene. L'ipoderma ha funzione di coibentazione e riserva energetica; il suo spessore è estremamente variabile.

Manifattura della pergamena

La pergamena si ricava dalla pelle animale, soprattutto dalla pelle di pecore, agnelli, capre e vitelli.

La tecnica di lavorazione delle pelli ha avuto una evoluzione fino al Medio Evo per rimanere poi sostanzialmente invariata fino ad oggi: il procedimento consiste nell'asportare con operazioni chimiche e meccaniche il vello, lo strato epidermico e lo strato ipodermico della pelle utilizzando perciò soltanto il derma. La pelle da cui ha origine la pergamena non subisce alcun trattamento di concia diversamente da quanto avviene se il prodotto finito è il cuoio.

Da antichi testi risulta che per la preparazione alla depilazione e per l'indebolimento dell'epidermide si usavano infusi vegetali stagionati, sterco o farina in cui si sviluppavano batteri idrolitici; dell'uso della calce si parlò intorno all'VIII sec. e di questo si ha testimonianza in un codice della Biblioteca capitolare di Lucca dove si descrive in dettaglio la tecnica di fabbricazione della pergamena e si precisa l'uso della calce per l'indebolimento dei peli e dell'epidermide. Successivamente si aggiunse alla calce il solfuro di sodio abbreviando così notevolmente i tempi di trattamento.

Nei paesi mediterranei, più umidi, per accelerare l'essiccamento e per aumentare la scrivibilità della pergamena se ne cospargeva la superficie con polvere di gesso conferendole anche una maggiore bianchezza e opacità. Alcuni artigiani trattavano il prodotto finito con chiara d'uovo, grassi, oli vegetali e piccole quantità di tannino o allume (arrivando all'effetto di una parziale concia) al fine di conferirgli una maggiore stabilità alle variazioni termoigrometriche.

Attualmente i metodi di lavorazione della pelle per ottenere la pergamena non sono sostanzialmente mutati; la lavorazione, ancora oggi di tipo artigianale, si svolge attraverso le seguenti fasi:

a) *scuoiatura*: separazione della pelle dall'animale morto;

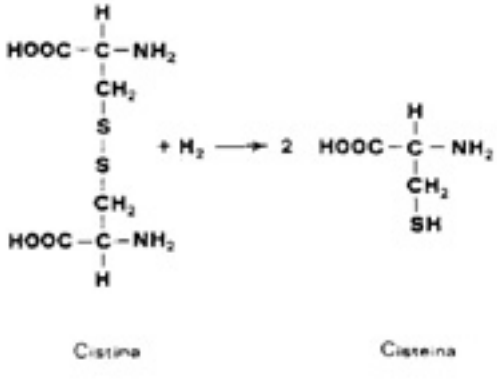
b) *conservazione*: spesso le pelli non vengono lavorate subito dopo la scuoiatura dell'animale, ma vengono conservate. Per evitare che le pelli vadano in putrefazione vengono sottoposte a *salatura* che è il sistema di conservazione

più usato. La salatura può essere eseguita a secco o in vasca. La salatura a secco consiste nel cospargere le pelli con cloruro di sodio e sistemarle una sull'altra; la pila viene posta su un piano inclinato per consentire lo sgocciolamento dell'acqua contenuta nelle pelli fino a che queste non si asciughino. La salatura in vasca si effettua utilizzando soluzioni sature di cloruro di sodio dove le pelli vengono immerse per 4-5 giorni per poi essere, a fine trattamento, scolate e cosparse di sale;

c) *rinverdimento*: è l'operazione che tende a far riacquistare alla pelle l'acqua che aveva in origine. Le pelli salate vengono messe in bottali contenenti acqua fredda. Il lavaggio, oltre ad eliminare il sale ed a idratare la pelle, elimina la sporcizia ed asporta le sostanze solubili contenute nella pelle;

d) *calcinazione*: è un trattamento che serve a favorire l'asportazione del pelo ed a eliminare le sostanze indesiderate. Si effettua immergendo le pelli in vasche (fig. 2) contenenti una soluzione satura di idrossido di calcio (calce spenta: $Ca(OH)_2$) che indebolisce l'epidermide, rigonfia le fibre di collagene, saponifica e quindi solubilizza i grassi. I tempi della calcinazione variano a seconda dello spessore delle pelli e comunque vanno da un minimo di 8 - 10 giorni per pelli sottili (pecora e agnello) fino ad un massimo di 30 giorni e oltre per pelli più spesse (capra e vitello). Una variante di questo metodo è quella di aggiungere alla calce del solfuro di sodio (Na_2S) che ha il compito di solubilizzare la cheratina, proteina dei peli e dell'epidermide, agevolando la successiva operazione di depilazione.

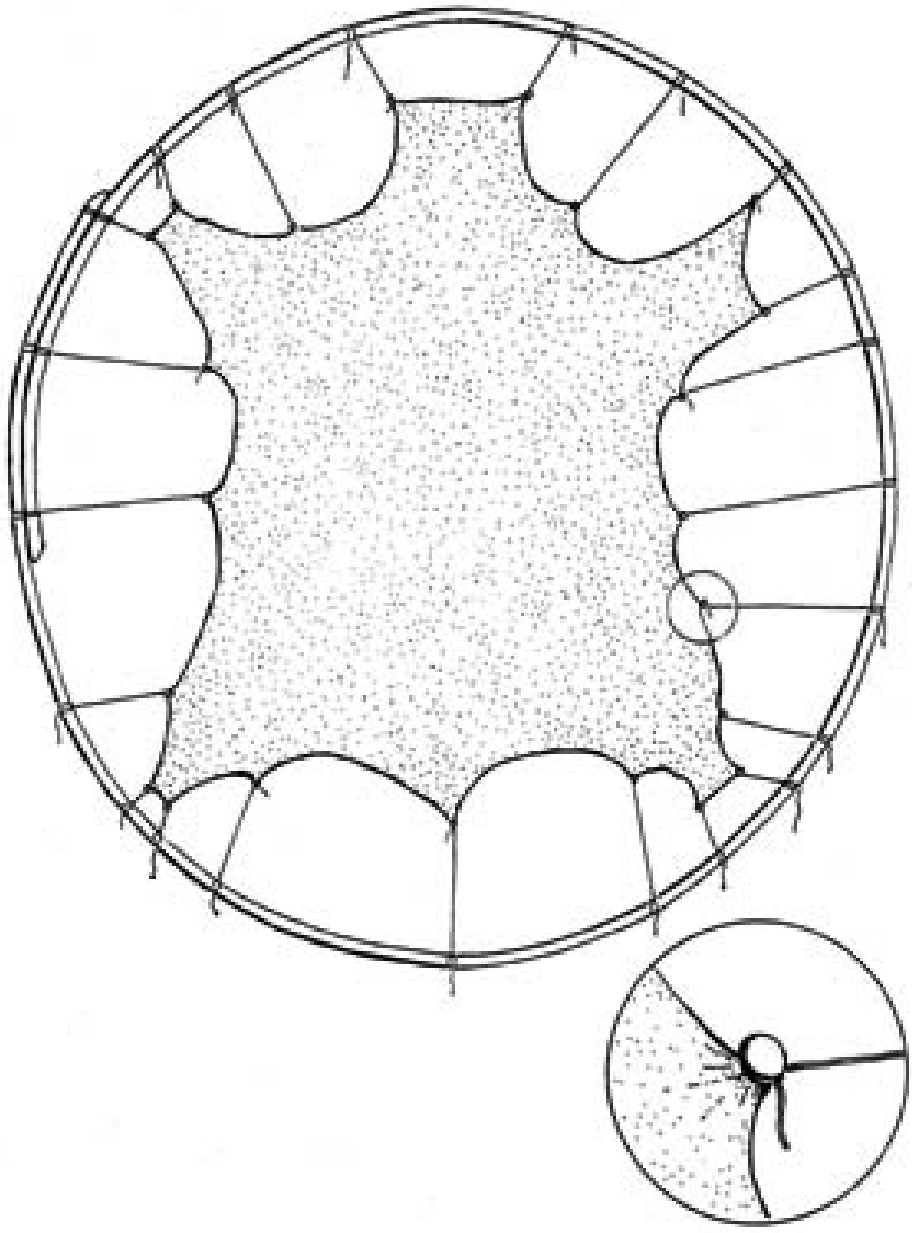
Il solfuro di sodio (Na_2S) in presenza dell' idrossido di calcio $Ca(OH)_2$ manifesta le sue proprietà riducenti nei confronti dell'amminoacido cistina, presente nelle cheratine costituenti i peli e l'epidermide, che viene scisso in due molecole di cisteina:



La rottura del ponte disolfuro (-S-S-) facilita la solubilizzazione delle cheratine.



2. Vasca contenente una soluzione satura di idrossido di calcio.



3. Rappresentazione dell'operazione di *imbrecciatura* della pelle con particolare ingrandito.



4. Operazione di scarnitura.

Con la introduzione del solfuro i tempi di calcinazione si riducono notevolmente;

e) *depilazione*: è l'operazione che permette l'asportazione dei peli e dell'epidermide. Si effettua manualmente ponendo la pelle su un cavalletto e raschiando il vello con un coltello a mezza luna non affilato in modo da non intaccare il derma;

f) *primo lavaggio*: le pelli vengono lasciate in acqua per 3-4 giorni per eliminare l'eccesso di idrossido di calcio e le sostanze da questo solubilizzate. Una parte di idrossido rimane nella pergamena sotto forma di carbonato di calcio ($CaCO_3$) conferendole riserva alcalina [1] e rendendola più bianca e più opaca. È questo il motivo per cui la pergamena, al contrario della carta, raramente presenta problemi di acidità;

g) *montaggio su telaio*: per evitare lacerazioni, le pelli più sottili (agnello, pecora) vengono *imbrecciate* cioè vengono preparate avvolgendo alcune zone marginali a sassolini levigati che vengono fissati con cappi di spago robusto (fig. 3). Successivamente le pelli vengono montate su telai di legno e tese tirando energicamente gli spaghi applicati. Le pelli più spesse vengono fissate ai telai direttamente con chiodi;

h) *scarnitura*: è l'operazione che serve a separare l'ipoderma dal derma. Le pelli ben tese vengono scarnite sulla faccia interna con particolari coltelli affilati asportando lo strato ipodermico (fig. 4);

i) *secondo lavaggio*: le pelli, sempre montate sui telai, vengono lavate più volte con acqua;

j) *essiccamento*: le pelli, ben tese sui telai, vengono poste ad asciugare in luoghi ventilati (fig. 5). Man mano che procede l'evaporazione dell'acqua si verifica una contrazione della pelle che, essendo vincolata al telaio, viene sottoposta ad una ulteriore e graduale trazione. La trazione fa in modo che le fibre di collagene del derma si posizionino in strati sovrapposti e paralleli alla superficie della pelle e questo rende la pergamena facilmente delaminabile. L'evaporazione dell'acqua consente inoltre la formazione di legami interfibra che contribuiscono a rendere la pergamena sufficientemente rigida;

k) *lisciatura*: durante l'essiccamento, quando la pergamena non è completamente asciutta, si procede a lisciatura dello strato reticolare con pomice per rendere la superficie più liscia ed omogenea.

MARIA TERESA TANASI

---

[1] Riserva alcalina: sostanza (per esempio carbonato di calcio) in grado di neutralizzare l'acidità che potrebbe essere generata dal naturale invecchiamento o dall'inquinamento atmosferico.



5. Asciugatura di una pelle montata su un telaio di legno.

Struttura e composizione della pergamena

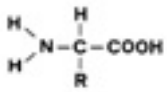
Il costituente principale della pergamena è il *collagene*, una proteina che si presenta sotto forma di lunghe fibre.

Le proteine sono polimeri naturali particolarmente abbondanti negli organismi animali nei quali, accanto a delicate funzioni di catalisi chimica (enzimi), difesa (anticorpi) o regolazione (ormoni), svolgono funzioni plastiche e di sostegno; nell'uomo, il peso corporeo è rappresentato per il 15% circa da proteine.

In natura esistono moltissime proteine; tuttavia, qualunque sia la loro provenienza, le proteine finora esaminate hanno dimostrato di possedere pressochè la medesima composizione elementare (carbonio 50-55%, idrogeno 6,7%, ossigeno 20-23%, azoto 12-19%, zolfo 0-3%), di essere costituite da una o più catene formate da successioni lineari di unità più semplici, gli *amminoacidi,* che possono essere di 20 tipi diversi e di avere un peso formula[1] che può variare da diecimila a oltre un milione.

Amminoacidi

Gli amminoacidi che entrano a far parte della composizione di una proteina naturale si possono rappresentare come segue:

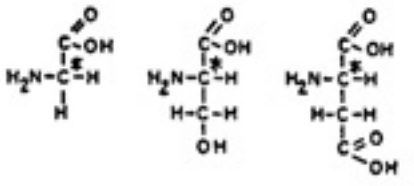


un atomo di carbonio (C) porta legati 4 gruppi diversi e cioè un idrogeno (-H), un gruppo carbossilico (-COOH), un gruppo amminico (-NH_2) ed un gruppo chiamato genericamente R che sta ad indicare una catena laterale, diversa per ogni tipo di amminoacido.

---

[1] Massa molecolare relativa di un composto calcolata a partire dalla sua formula e quindi dalla somma delle masse atomiche relative (o pesi atomici) che sono presenti nella formula stessa.

Ciò che distingue un amminoacido dall'altro è quindi la natura del gruppo R, mentre la parte restante è la funzione chimica caratteristica di tutti gli amminoacidi.
Di seguito sono rappresentati tre diversi amminoacidi



glicina (R=H) serina (R=CH_2OH) acido aspartico (R=CH_2COOH).

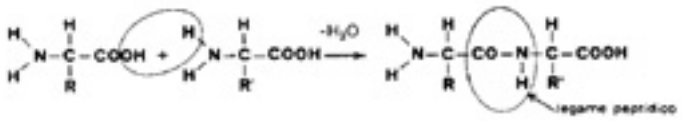
Gli amminoacidi delle proteine sono tutti alfa-amminoacidi, ciò vuol dire che il gruppo amminico e il gruppo carbossilico sono legati allo stesso atomo di carbonio (C*). Esistono in natura anche amminoacidi in cui il gruppo amminico è legato ad un carbonio diverso da quello a cui è legato il gruppo carbossilico come ad esempio nei beta-amminoacidi o nei gamma-amminoacidi, ma questi non entrano mai a far parte della struttura proteica.

Ciascuna delle catene che formano una molecola proteica corrisponde ad una particolare sequenza di caratteri di un "alfabeto chimico" costituito da 20 lettere, cioè da una particolare "frase chimica". Le diverse sequenze sono codificate nel DNA secondo un meccanismo che costituisce ormai una delle più solide conoscenze acquisite dalla moderna biologia molecolare. Ciascun tipo di proteina è composta da una unica combinazione di amminoacidi legati testa-coda mediante *legame peptidico* ed è proprio quella specifica sequenza a conferirle particolari proprietà.

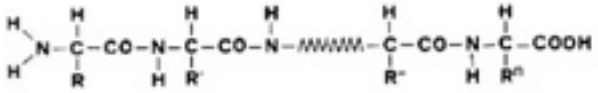
Legame peptidico

Il legame peptidico è il legame di tipo ammidico[2] tra due amminoacidi. Formalmente può essere rappresentato come il legame che si forma in seguito alla eliminazione di una molecola di acqua da parte dei gruppi amminico e carbossilico degli amminoacidi interessati:

[2] Legame che avviene tra l'ammoniaca o una ammina e un acido carbossilico o un suo derivato.



La continuazione di queste reazioni porta alla costruzione di lunghe catene:



chiamate semplicemente peptidi o polipeptidi e non c'è distinzione netta fra questi termini e quello di proteine.

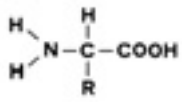
Le proteine più piccole sono solubili in acqua, le più complesse sono solubili in presenza di acidi, basi o sali. Le proteine strutturali che si trovano nella pelle sono così complicate e grandi che sono insolubili in tutti i solventi e possono essere dissolte soltanto per mezzo di reazioni chimiche che causano forti cambiamenti strutturali nelle molecole.

Tutte le proteine naturali sono sensibili al calore, ai cambiamenti di pH e ai diversi reagenti chimici. Gli amminoacidi delle proteine possono contenere anche gruppi ionici o cariche libere; ciò rende possibile reazioni con agenti ionici come per esempio nei procedimenti di concia delle pelli.

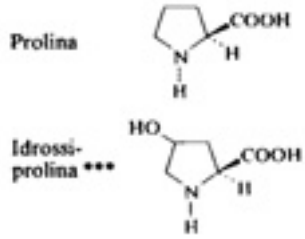
Collagene

Il *collagene* è una proteina fibrosa molto stabile e offre grande resistenza ai tessuti nei quali è contenuto, forse questo è il motivo per cui materiali come la pelle sono stati usati sin dalle origini nella fabbricazione di oggetti religiosi, artistici e di altro genere.

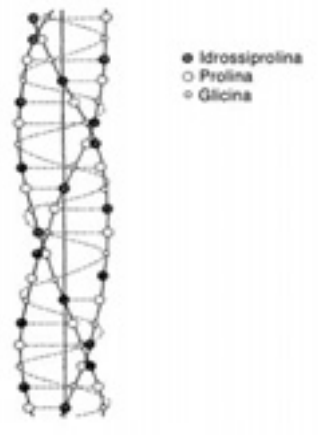
Gli amminoacidi più abbondanti del collagene sono: glicina (circa 1/3 degli amminoacidi totali), prolina e idrossiprolina (circa 30%) che presentano un rigido anello a cinque termini



glicina



Nel suo stato naturale il collagene ha una moltitudine di livelli di organizzazione. L'unità strutturale di base è il *tropocollagene* costituito da tre catene polipeptidiche della stessa lunghezza di cui due sono uguali per sequenza di amminoacidi. Ciascuno dei tre filamenti è costituito da circa mille residui di amminoacidi. La conformazione del tropocollagene è una tripla elica (fig. 1) in quanto le tre catene già conformate ad elica si avvolgono l'una sull'altra. La tripla elica è stabilizzata dalla presenza di numerosi legami (covalenti e idrogeno) ad essa trasversali. La aggregazione in senso longitudinale e parallelo di tropocollageni porta alla formazione di *fibrille* che a loro volta si uniscono per dar luogo alla *fibra* (fig. 2). La fibra è quindi una associazione complessa di fibrille, di tropocollageni, di catene polipeptidiche.



1.



2.

Le fibre di collagene della pergamena sono unite tra di loro per mezzo di legami deboli tra cui il più importante è il *legame idrogeno*, di natura elettrostatica in quanto dovuto alla attrazione di cariche di segno opposto.

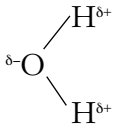
Legame idrogeno

Il *legame idrogeno* è un legame di natura elettrostatica cioè dovuto all'attrazione di cariche di segno opposto; il principale responsabile è l'idrogeno quando si trova nelle seguenti particolari condizioni:

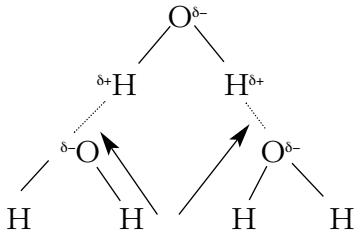
a) l'idrogeno deve essere legato covalentemente ad un atomo che abbia una forte elettronegatività[3] come ossigeno, azoto, fluoro;

b) l'idrogeno può contrarre questo tipo di legame solo con un atomo molto elettronegativo come ossigeno, azoto, fluoro.

Per esempio nella molecola di acqua, l'ossigeno è molto più elettronegativo dell'idrogeno e quindi tende ad attrarre gli elettroni di legame caricandosi di una parziale carica negativa; l'idrogeno invece rimanendo povero di elettroni si caricherà di una parziale carica positiva originando quindi un dipolo:



la molecola pur essendo nel suo complesso elettricamente neutra ha il centro delle cariche negative non coincidente con quello delle cariche positive.
Quando una molecola di H_2O si trova nelle immediate vicinanze di un'altra molecola di H_2O ci sarà un orientamento dei due dipoli in modo che l'O negativo sarà attratto dall'H positivo dell'altra e si instaurerà il legame idrogeno in quanto sono verificate perfettamente le due condizioni sopra descritte:



legami idrogeno

[3] Tendenza di un atomo ad addensare su di sé carica negativa cioè elettroni.

Nel collagene della pergamena esistono le condizioni ideali per la formazione di legami idrogeno in quanto sono presenti sia idrogeni legati ad atomi elettronegativi (N,O) sia atomi elettronegativi (N,O).

Le eccellenti proprietà dei materiali ricavati dalla pelle come il cuoio e la pergamena sono la conseguenza di questo arrangiamento tridimensionale delle fibre proteiche.

MARIA TERESA TANASI

La pergamena: caratteristiche fisiche e tecnologiche

La pergamena è un materiale molto forte e resistente alle sollecitazioni esterne. La sua *permanenza*[1] e *durabilità*[2] sono sicuramente le sue qualità più particolari ed originali che hanno garantito per secoli l'affidabilità di questo supporto scrittorio. Basti pensare che antichi documenti in pergamena sono ancora oggi in buone condizioni e che la pergamena è stata usata per fare legature.

Disomogeneità

Il materiale membranaceo presenta una elevata *disomogeneità*: ha infatti caratteristiche che variano da una pergamena all'altra e perfino all'interno di una stessa pergamena si riscontrano variazioni di peso, spessore, rigidità, resistenza a trazione, ecc. Tale disomogeneità dipende essenzialmente da due fattori: la storia dall'animale da cui la pergamena proviene (specie, sesso, età, salute, alimentazione, patrimonio genetico, ecc.) e i metodi di lavorazione della pelle, ancora oggi di tipo artigianale. Ogni bottega, infatti, pur dovendo rispettare con metodicità le varie fasi di lavorazione, apportava tuttavia delle varianti legate proprio alle caratteristiche del lavoro artigianale. È quindi difficile ricostruire perfettamente nei dettagli le fasi di lavorazione del manufatto e quasi impossibile ricavare un sistema al quale riferire una perfetta riproducibilità. Ad esempio una fase critica è la calcinazione in quanto i tempi di trattamento, il riutilizzo del bagno, l'eventuale aggiunta di solfuro di sodio determinano alcune caratteristiche del prodotto finito quali il colore, la rigidità e l'integrità delle fibre. Importante è anche l'asciugatura sotto tensione della pergamena dopo che è stata montata sul telaio di legno in quanto il tempo in cui avviene l'essiccamento determina la planarità del foglio. Alcuni artigiani trattavano il prodotto finito con chiara d'uovo, grassi vegetali e alcune volte con piccole quantità di allume (arrivando all'effetto di una parziale concia) al fine di conferirgli una maggiore stabilità alle variazioni termoigrometriche, inserendo quindi all'interno della pergamena additivi di vario genere non sempre identificabili.

---

[1] Permanenza: proprietà di un materiale di mantenere immutate le sue caratteristiche per lunghi periodi di tempo senza un deterioramento significativo in normali condizioni di conservazione e di uso.

[2] Durabilità: proprietà di un materiale di resistere, senza eccessivo danno, a ripetute sollecitazioni meccaniche in normali condizioni di uso.

Se da una pergamena si ricavano e si codificano più campioni delle stesse dimensioni in modo da poterne individuare la loro posizione nell'animale di appartenenza (fig. 1) si nota come molte caratteristiche del materiale variano all'interno di una stessa pergamena.

Il *peso* di ciascun campione, ad esempio, varia sensibilmente a seconda della sua posizione e questo comportamento si manifesta in tutte le pergamene. La fig. 2 mette in evidenza la distribuzione dei pesi in una mappa-tipo dove i toni di grigio più scuri corrispondono ai valori di peso maggiore. L'analisi della mappa mostra che i valori maggiori e minori dei pesi corrispondono rispettivamente alla spina dorsale e alla pancia dell'animale.

Analoga è la distribuzione dello *spessore* (fig. 3) anche se con evidenti discontinuità.

La *densità apparente* (il termine "apparente" tiene conto del fatto che la pergamena non è costituita da sole fibre di collagene e che tra le fibre stesse esistono degli interstizi) si riferisce al peso del campione diviso il suo volume (superficie per spessore medio); poiché la superficie di ogni campione è costante, la densità è da intendersi come rapporto tra peso e spessore. Le discontinuità riscontrate nel confronto tra peso e spessore fanno si che i valori di densità siano piuttosto dispersi in un intervallo significativo che, a titolo di esempio, per una pergamena di pecora esaminata va da 0,64 g/cm^3 a 0,96 g/cm^3.

La *rigidità,* definita come la resistenza che un campione oppone alla flessione e valutata come momento flettente cioè come prodotto della forza necessaria a flettere il campione di un angolo prestabilito per il braccio, è evidentemente legata al peso e quindi ne ricalca lo stesso andamento. La elaborazione di una sufficiente quantità di dati sperimentali relativi ai valori di rigidità ricavati da un gran numero di pergamene di pecora e di agnello in uno studio effettuato [3], ha consentito di trovare una relazione matematica tra peso del campione e la sua rigidità del tipo:

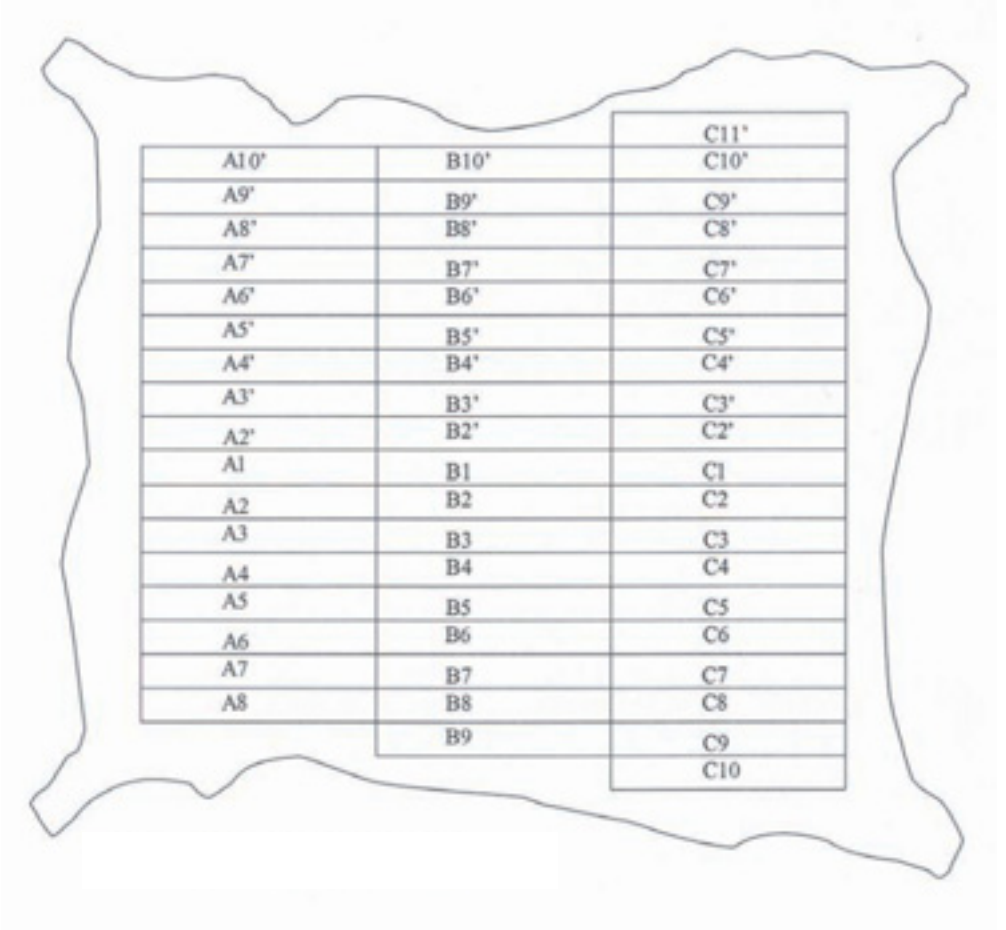
$$R = 66 \, tg \, \alpha \, P^{2,39}$$

dove R = rigidità in mN x m
P = peso in g
α = angolo di flessione in gradi sessagesimali

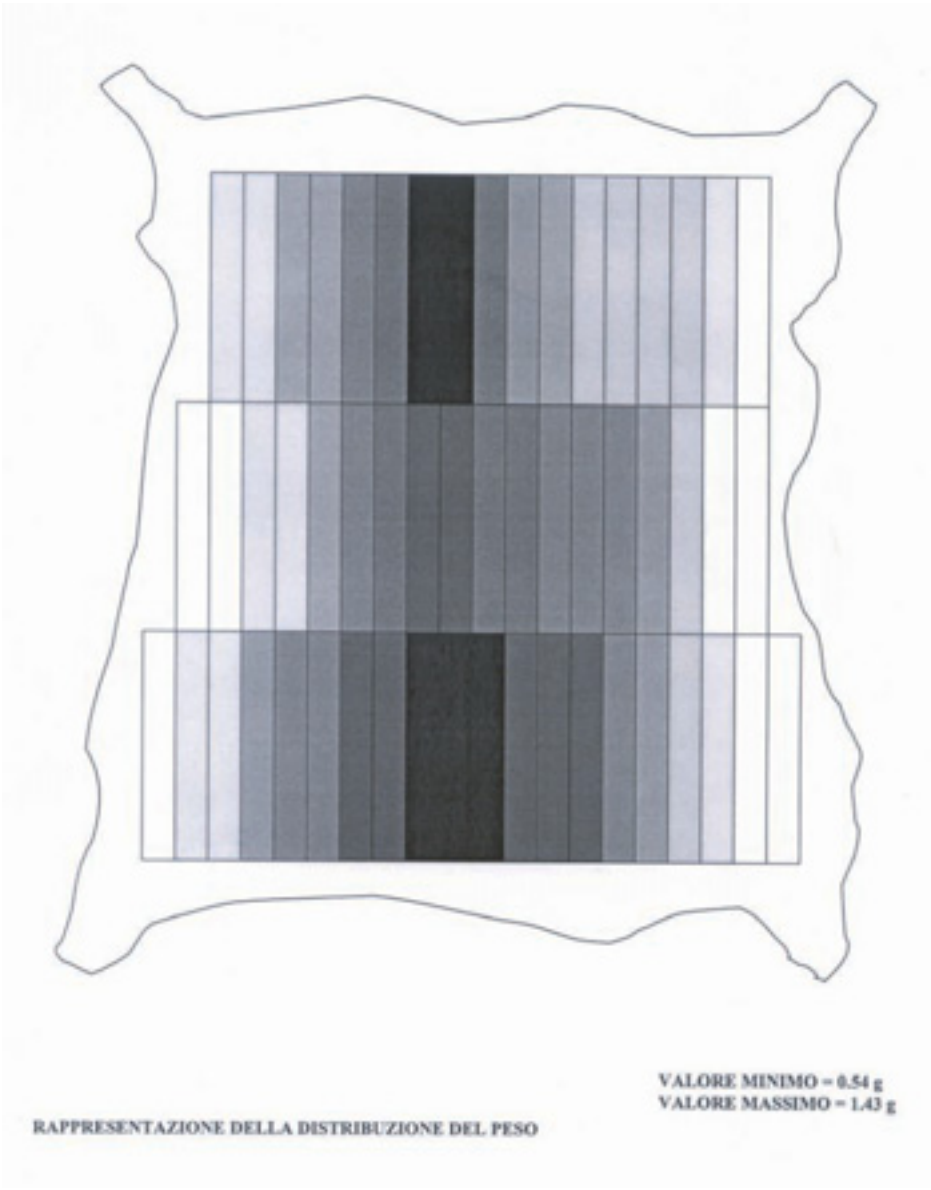
Per questa sperimentazione sono state utilizzate, però, pergamene opportunamente private della spina dorsale, pancia, collo e zampe cioè di quelle zone rite-

---

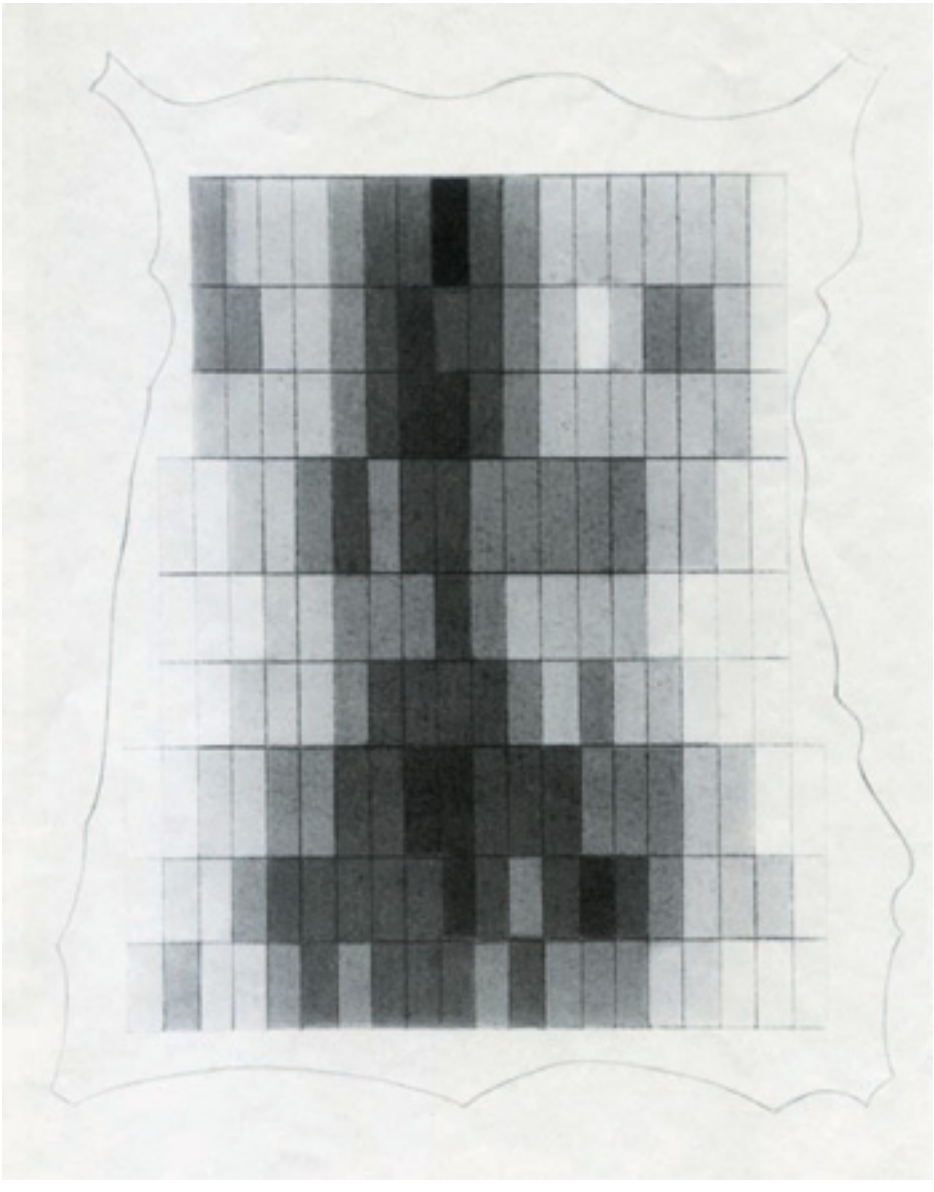
[3] G. CALABRÒ-M.T. TANASI-G. IMPAGLIAZZO, *An Evaluation Method of Softening Agents for Parchment,* in «Restaurator» VII (1986), pp.169-180.



1. Codificazione dei campioni di pergamena.



2. Rappresentazione della distribuzione del peso all'interno di una pergamena.



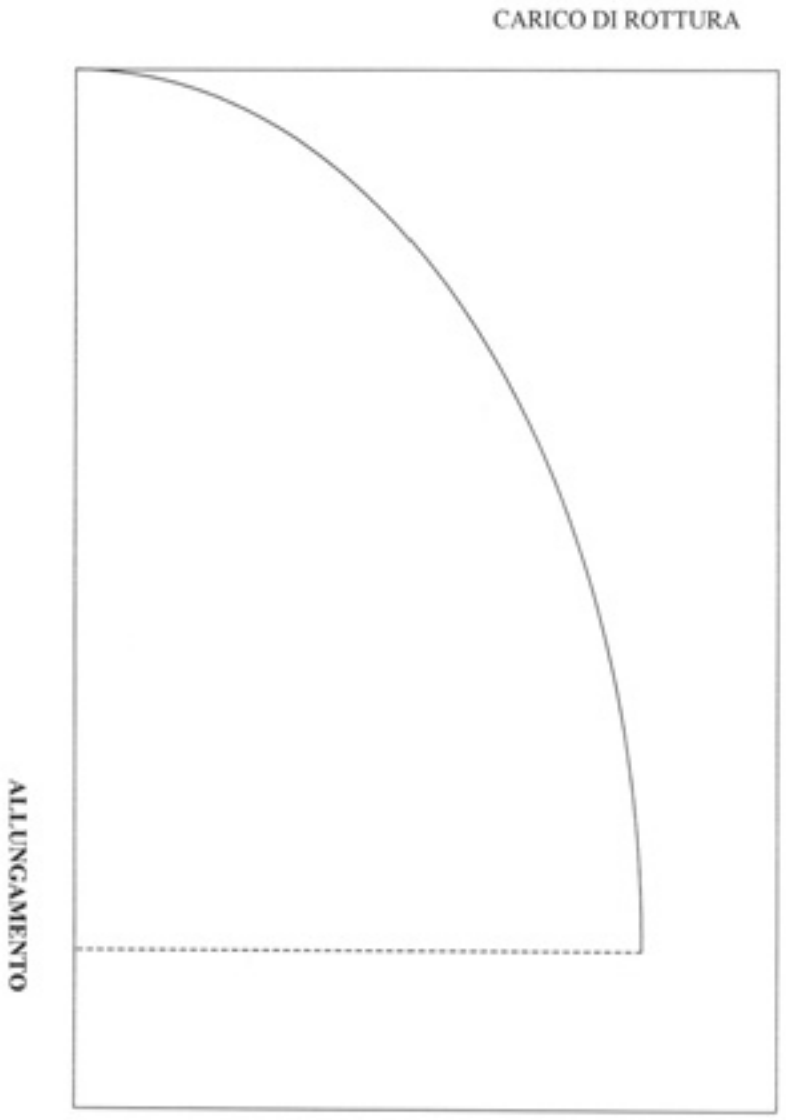
3. Rappresentazione della distribuzione dello spessore all'interno di una pergamena.

nute a comportamento anomalo che avrebbero portato ad una maggiore dispersione dei dati sperimentali. Naturalmente è evidente che, anche se la forma generale dell'espressione sopra riportata tende a rimanere valida, i particolari coefficienti trovati saranno presumibilmente validi solo per pergamene di una stessa specie, manifattura ed età e non possono avere quindi alcuna validità generale.

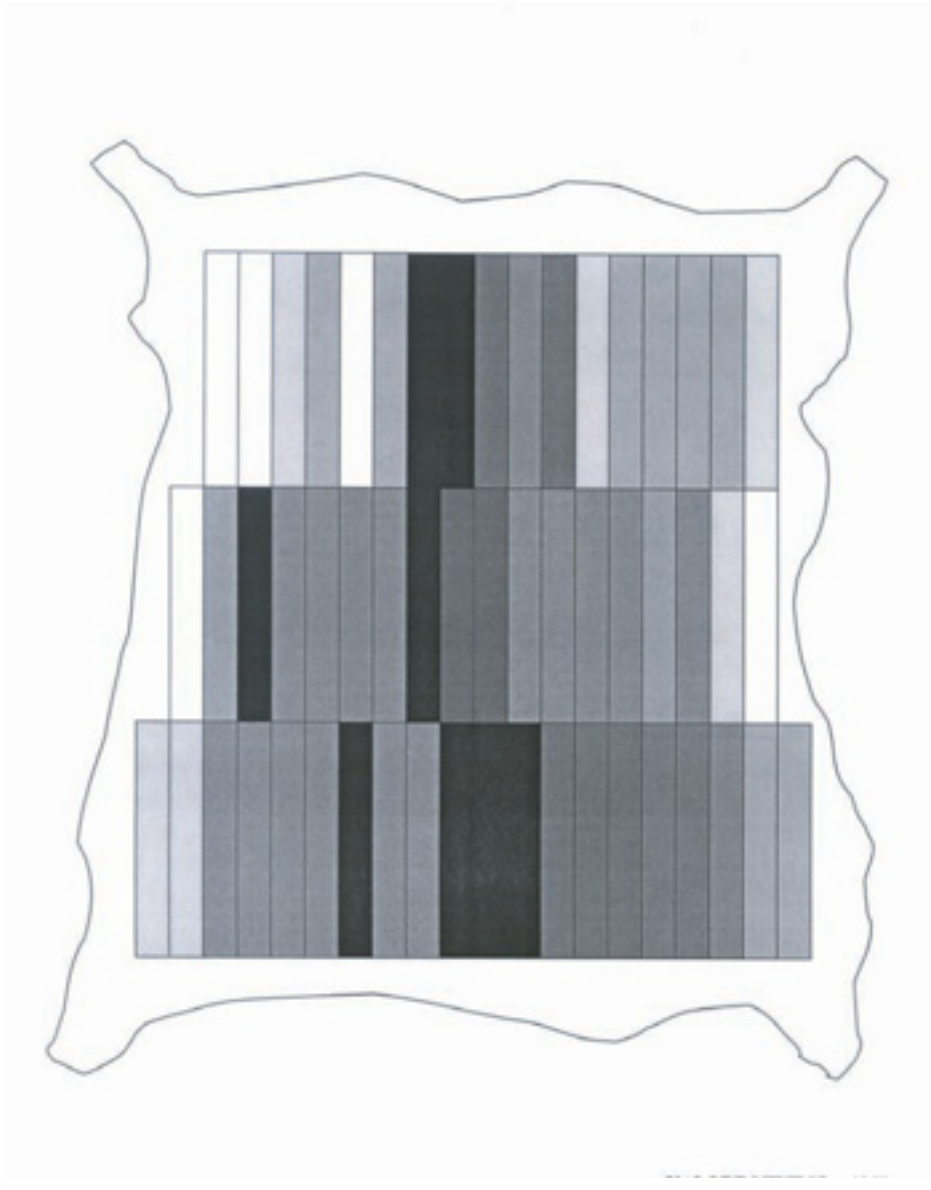
La resistenza che un campione di pergamena presenta quando è sottoposto a trazione, cioè quando alle sue estremità si applica una forza costante, orientata parallelamente al suo lato lungo e giacente sul piano del campione, si chiama resistenza a trazione. Dalla prova di resistenza a trazione si ricava il diagramma carico-allungamento (fig. 4) che rappresenta la relazione tra sforzo (carico applicato diviso l'area della sezione che è data dalla lunghezza per lo spessore medio) e deformazione (allungamento riferito alla lunghezza iniziale del campione); il punto finale della curva corrisponde al momento della rottura del campione e il carico agente in quel momento prende il nome di *carico di rottura* e la deformazione quello di allungamento a rottura. La distribuzione dei valori di carico di rottura (fig. 5) ricalca nelle linee generali quella dei valori del peso; l'analisi della mappe relative alle diverse pergamene mette però, in rilievo delle evidenti discontinuità che dimostrano l'influenza di diversi fattori, presumibilmente legati alla storia dell'animale ed alla lavorazione della pelle. Una ulteriore conferma si ha da un esame statistico dei punti di rottura: teoricamente infatti, il punto di rottura dovrebbe essere quello di minor spessore, mentre per i dati che si hanno a disposizione è del tutto casuale. Il modulo di elasticità o modulo di Young rappresentato dalla pendenza del tratto rettilineo della curva carico-allungamento e calcolato dal diagramma stesso costituisce una misura del comportamento elastico ed è perciò una proprietà del materiale ed ha un valore costante per i materiali omogenei. Nel caso della pergamena il valore del modulo di Young risulta estremamente diverso per ogni campione e con una distribuzione all'interno di ogni pergamena completamente casuale.

Igroscopicità

La pergamena presenta una elevata *igroscopicità*, ha cioè una elevata affinità per l'acqua. Questa proprietà è dovuta principalmente al collagene, suo costituente principale, che possedendo numerosi gruppi polari è in grado di legare l'acqua per mezzo di legami idrogeno. Il contenuto dell'acqua all'interno del materiale membranaceo dipende dalle condizioni igrometriche dell'ambiente in cui esso si trova ed esercita una notevole influenza su molte sue caratteristiche.



4. Prova di trazione: diagramma carico-allungamento.



5. Rappresentazione della distribuzione del carico di rottura all'interno di una pergamena.

Stato igrometrico dell'aria

La quantità di vapore d'acqua presente nell'atmosfera varia con le condizioni meteorologiche ed ambientali. Si definisce *umidità assoluta* la quantità d'acqua espressa in grammi contenuta in un metro cubo d'aria e *umidità di saturazione* la quantità d'acqua (espressa in grammi) contenuta nell'aria quando questa è satura di vapore acqueo. È evidente che l'umidità di saturazione aumenta con l'aumentare della temperatura. Per definire esattamente le condizioni di umidità dell'aria si ricorre ad una grandezza che mette in relazione la sua umidità assoluta (U) con l'umidità di saturazione (Usat). Questa grandezza si chiama umidità relativa (U.R.) ed è il rapporto percentuale tra la quantità di vapor d'acqua effettivamente presente in un certo volume d'aria ad una data temperatura (umidità assoluta) e la quantità massima di vapor d'acqua che lo stesso volume d'aria, alla stessa temperatura, può contenere (umidità di saturazione):

$$U.R. = \frac{U}{Usat} \times 100$$

Se ad esempio la temperatura di un ambiente chiuso diminuisce, la sua umidità relativa aumenta in quanto diminuisce l'umidità di saturazione. L'umidità relativa è pari al 100% quando l'umidità assoluta è uguale all'umidità di saturazione; la temperatura alla quale ciò avviene prende il nome di "punto di rugiada".

Equilibrio igrometrico fra aria e pergamena

Come già detto la pergamena è un materiale molto igroscopico, è cioè in grado di legare molecole d'acqua. Ma il contenuto d'acqua al suo interno dipende dalle condizioni igrometriche nell'ambiente in cui essa si trova; ciò vuol dire che se una pergamena secca viene posta in un ambiente umido tende ad assorbire acqua, se viceversa una pergamena umida si trova in un ambiente più secco tende a cedere molecole d'acqua: si stabilisce in altre parole un continuo equilibrio tra l'acqua all'interno del materiale membranaceo e l'umidità atmosferica. È stato accertato che al 50% di U.R. il contenuto d'acqua all'interno della pergamena è all'incirca del 13% mentre in condizioni prossime alla saturazione (95% U.R.) raggiunge il valore di circa il 35%. Il tempo necessario alla pergamena per raggiungere l'equilibrio con l'ambiente nel passaggio da una condizione climatica ad un'altra è di circa 72 h.

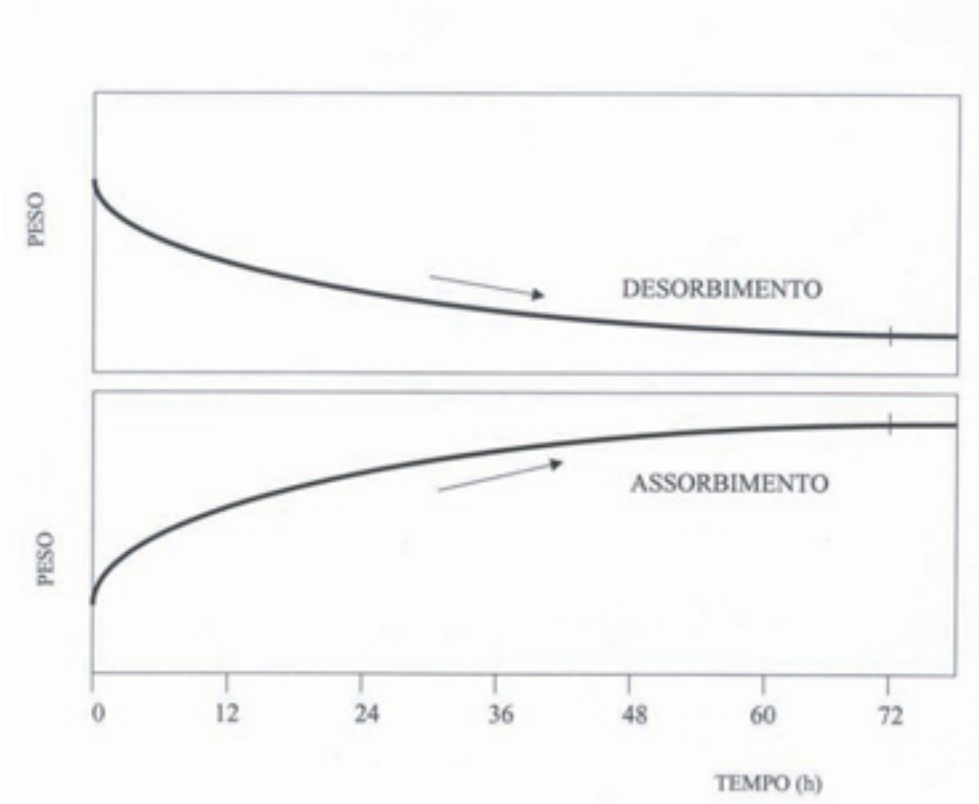
In fig. 6 sono riportate le due curve di assorbimento e desorbimento della pergamena. I grafici mettono in relazione il peso della pergamena con il tempo impiegato da campioni di pergamena a mettersi in equilibrio con l'ambiente quando vengono portati rispettivamente dal 10% al 50% di U.R. e dal 95% al 50% di U.R.. Nel primo caso la pergamena tende ad assorbire acqua quindi ad incrementare il suo peso, nel secondo caso tende a cedere acqua quindi a perdere peso. L'equilibrio con l'ambiente si ritiene raggiunto quando si arriva a costanza di peso. Infatti le due curve ripide nel primo tratto si appiattiscono in prossimità dell'equilibrio con l'ambiente che si ritiene raggiunto dopo un tempo di condizionamento di 72 h.

Isteresi igrometrica

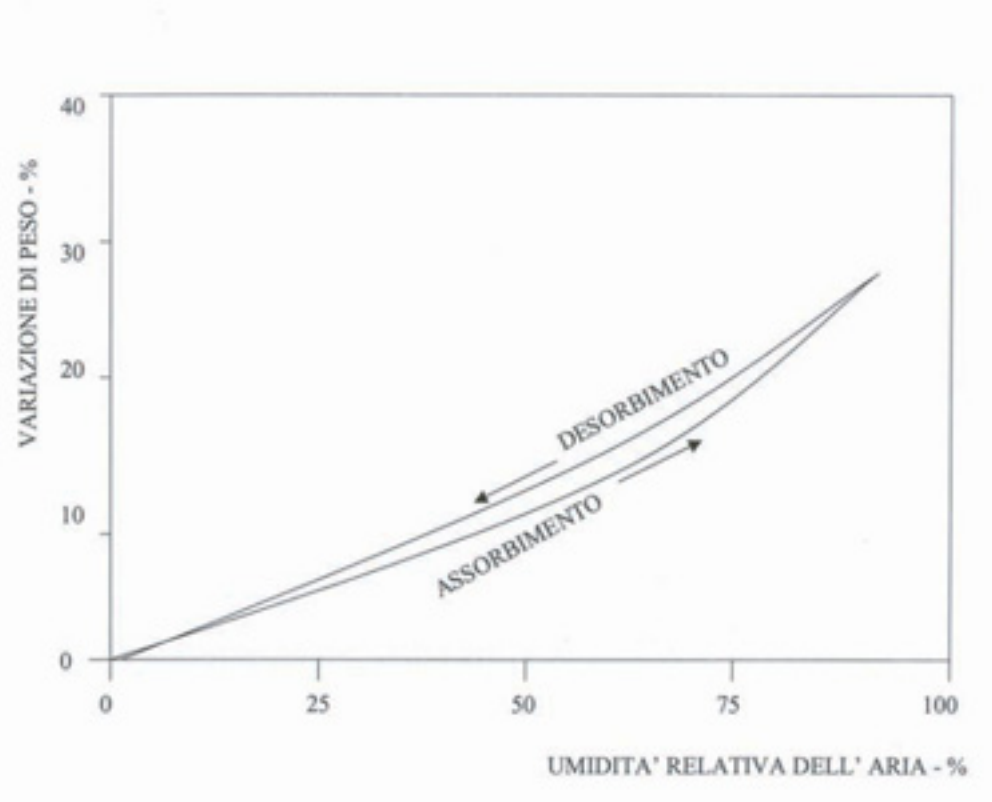
Se una pergamena viene portata da un ambiente secco ad uno più umido assorbe acqua incrementando il suo peso; nel caso contrario cede acqua all'ambiente con decremento di peso. Se si riportano in grafico l'umidità relativa dell'aria ad una data temperatura e la variazione di peso percentuale di una stessa pergamena sia in assorbimento che in desorbimento si vede che non c'è sovrapposizione delle due curve. La fig. 7 mette bene in evidenza questo fenomeno che va sotto il nome di *isteresi igrometrica*. Il diagramma è rappresentato da due curve che prendono il nome di isoterme in quanto sono ricavate a temperatura costante. La curva inferiore (isoterma di assorbimento) descrive come l'umidità della pergamena aumenta quando l'umidità relativa dell'aria è portata dallo 0 al 100%; la curva superiore (isoterma di desorbimento) corrisponde alla diminuzione progressiva dell'umidità relativa dell'aria dal 100 allo 0%. Come si osserva dal grafico il contenuto d'acqua della pergamena è diverso a seconda che lo stato di equilibrio di questa con una data umidità relativa dell'aria è raggiunto partendo da uno stato più secco oppure più umido della pergamena stessa. Infatti il margine di incertezza nei valori del contenuto d'acqua della pergamena è in media dell'1,7% con un valore massimo del 2,5% circa.

Influenza dell'umidità sulle caratteristiche della pergamena

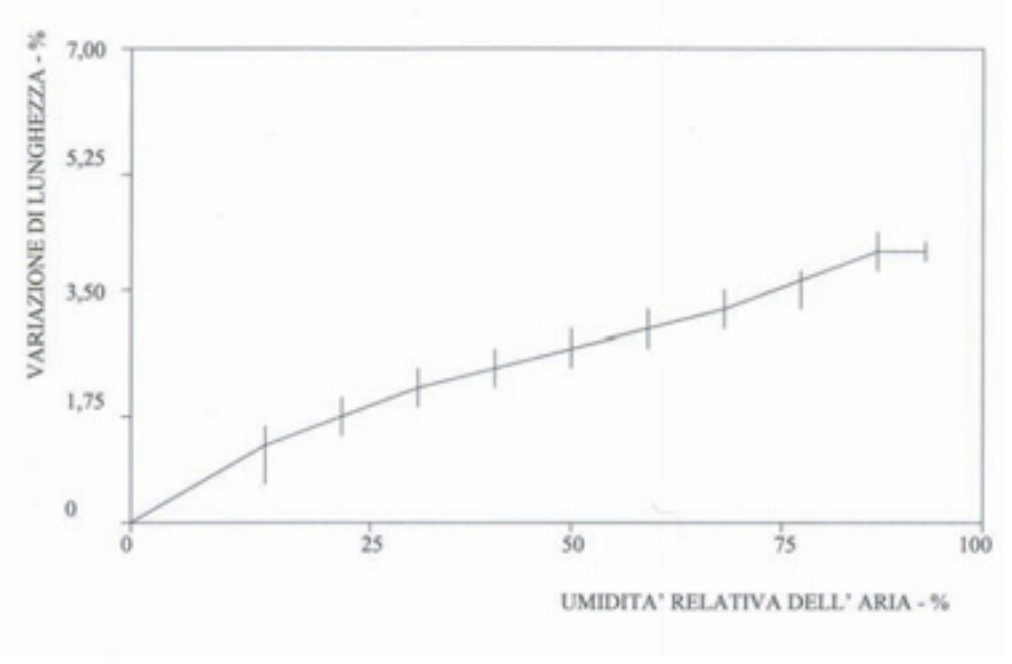
Il contenuto d'acqua all'interno della pergamena che a sua volta dipende dalle condizioni igrometriche dell'ambiente, oltre ad influenzarne il peso e le dimensioni, ne determina le caratteristiche di rigidità o di flessibilità. Una varia-



6. Curve di assorbimento e desorbimento della pergamena.



7. Isteresi igrometrica della pergamena.



8. Variazione di lunghezza di campioni di pergamena con l'umidità relativa.

zione di umidità nell'ambiente si traduce in una variazione nel peso della pergamena, ma anche le variazioni dimensionali dipendono da un cambiamento di umidità al suo interno. Se l'umidità diminuisce, la pergamena si restringe se invece aumenta, essa si dilata. Il grafico di fig.8 mette in relazione la variazione di lunghezza percentuale di alcuni campioni di pergamena con l'umidità relativa dell'aria; si può evidenziare come passando da una condizione di secco a condizioni prossime alla saturazione (U.R.= 95%) la pergamena manifesta un allungamento percentuale del 4,5% circa.

L'acqua contenuta nella pergamena influenza i legami interfibra nel senso che un aumento del contenuto d'acqua li rende meno solidi; in altre parole l'acqua si inserisce tra le fibre spezzando alcuni legami idrogeno e contraendoli essa stessa in modo da formare dei ponti tra una fibra e l'altra. Le fibre risultano meno compatte e più distanziate rendendo così il materiale più flessibile. Una diminuzione del contenuto d'acqua all'interno della pergamena compatta le fibre che hanno così la possibilità di instaurare molti legami idrogeno interfibra rendendo il materiale più rigido.

MARIA TERESA TANASI

LE MEDIAZIONI GRAFICHE

Le miniature: generalità e materiali costitutivi

Riguardo l'origine del termine "miniatura" esistono diverse interpretazioni. Per anni si è ritenuto che esso derivasse dalla radice "minus" cioè piccolo ad indicare una pittura di piccole dimensioni e accurata nei particolari; la versione più accreditata è che derivi dal pigmento rosso minio con cui si indicava erroneamente il solfuro di mercurio (cinabro) che veniva impiegato per i titoli e i capilettera nei codici antichi.

L'arte di creare decorazioni miniate è detta "alluminare" o "illuminare". Tali termini, secondo alcuni studiosi, deriverebbero dall'effetto luminoso dato dai colori e quindi da "lumen" ovvero luce; più probabilmente essi hanno origine dalla radice "allumen" per via dell'uso di mescolare i coloranti organici con l'allume di rocca per renderli insolubili, ottenendo così diverse lacche all'allume.

Da un punto di vista tecnico la miniatura si può considerare una pittura a tempera; essa è infatti costituita da un pigmento colorato (di natura minerale, vegetale o animale) disperso in un legante (solitamente gomme vegetali, uovo o colle animali) che ha la funzione di tenere saldamente unite tra loro le particelle del pigmento (proprietà coesiva) e di farle altrettanto saldamente aderire alla superficie del supporto (proprietà adesiva). Nella maggior parte dei casi il supporto è pergamena, di solito fogli uniti tra loro a formare un codice, cioè un volume. Tutto ciò rende la miniatura un sistema che, pur simile ai dipinti, presenta tuttavia problematiche affini a quelle dei libri in genere.

In quest'ottica va quindi consid erata la possibilità di fruizione delle informazioni contenute nel volume, il che rende necessario conciliare questa esigenza con quella della conservazione dell'opera miniata. Quest'ultima risulta particolarmente delicata perché va considerata un sistema a più fasi tra loro interagenti: il supporto, la pellicola pittorica e l'eventuale strato preparatorio sottostante. La pergamena, inoltre, è un materiale caratterizzato, per la sua origine biologica, da una elevata disomogeneità e che, essendo altamente igroscopico, risulta fortemente influenzato dalla variazioni termoigrometriche ambientali.

Oltretutto va considerata l'estrema varietà tipologica in cui possono pre-

sentarsi le miniature dal momento che sotto il termine generico di "opere miniate" possono essere compresi testi fra loro diversissimi quali libri liturgici, corali [1] (antifonari, innari, graduali, salteri), incunaboli [2], portolani [3], libri d'ore [4], testi letterari, scientifici e giuridici. La diversità è sia nelle dimensioni (si passa da libri piccolissimi a volumi di peso e dimensioni notevoli) che nella quantità e qualità delle decorazioni miniate (figg. 1-5).

La miniatura, oltre che da un punto di vista storico-artistico, va considerata anche come manufatto originato da un processo di lavoro basato su principi tecnici che l'artista ha utilizzato per esprimere la sua capacità creativa.

La conoscenza di questi principi tecnici (metodo di lavoro, provenienza e tipo di materiale utilizzato) è solitamente fornita dai cosiddetti "libri dell'arte" che ci hanno tramandato le antiche ricette sulla preparazione e sull'uso dei colori, sugli utensili impiegati e sulle caratteristiche del supporto che dovevano essere soddisfatte prima che il miniaturista iniziasse la sua opera.

Talvolta sono le stesse miniature a fornirci delle informazioni: alcune illustrazioni riportano infatti il miniaturista al lavoro con i suoi strumenti, altre rappresentano la fabbricazione del libro a partire dalla preparazione della pergamena fino alla rilegatura finale.

---

[1] Si indicano genericamente con questo nome i corali liturgici che servivano nelle cattedrali e nei monasteri per l'officiatura quotidiana del coro; contengono infatti le parti dei divini uffici che devono essere cantate e recano la notazione musicale. Erano scritti quasi esclusivamente in lettere gotiche su grandi fogli di pergamena uniti assieme, a formare un volume di grandi dimensioni, con legature solidissime che spesso vennero ornate con metalli preziosi e smalti. Secondo il loro speciale uso liturgico venivano indicati con nomi diversi: antifonario, graduale, salterio, ecc.

L'*antifonario* è il libro che contiene tutti i canti dell'ufficio divino e della Messa.

Il *graduale* è il libro che raccoglie i canti, variabili a seconda dell'anno liturgico, che avevano luogo tra l'Epistola, o meglio le lezioni scritturali, e il Vangelo. Pare che il nome graduale venga da gradus, o gradini dell'altare su cui si cantava. Oggigiorno è oramai una reliquia del passato.

Il *salterio* rappresenta il libro dei Salmi.

[2] Sono i primi prodotti dell'arte tipografica, e in particolare quelli stampati prima della fine del 1500.

[3] Sono libri che raffigurano i contorni costieri dei paesi mediterranei, ma nulla indicano della topografia interna. Scopo di queste carte, in voga a partire dal XIII secolo, era la rappresentazione delle distanze fra i principali porti, le cui posizioni erano rilevate in base a misure astronomiche: non si faceva uso di coordinate geografiche. Erano generalmente corredati da una scala grafica con i valori in miglia.

[4] Sono raccolte di preghiere messe insieme ad uso dei fedeli che non vennero mai incluse dalla Chiesa fra i libri ufficiali di liturgia, come il messale e l'antifonario.

Dapprima manoscritti e quasi sempre arricchiti di miniature, circolarono in gran numero specialmente in Francia; l'invenzione della stampa diede origine alla fioritura di graziosi libri prima in Italia, poi in Francia dove ebbero una diffusione notevole.



1. Codice liturgico latino della Custodia di Terra Santa: graduale notato 10.
membranaceo della seconda metà del XVII secolo, Gerusalemme, Studium Biblicum Franciscanum (foto di C. Fiorentini).



2. *L'Assunta con gli angeli* (foto di C. Fiorentini). Codice liturgico latino della Custodia di Terra Santa: graduale notato 11 membranaceo della seconda metà del XVII secolo, Gerusalemme, Studium Biblicum Franciscanum.



3. *Madonna con Bambino in tenero dialogo* (foto di C. Fiorentini). Codice liturgico latino della Custodia di Terra Santa: graduale notato 11 membranaceo della seconda metà del XVII secolo, Gerusalemme, Studium Biblicum Franciscanum.



4. Codice membranaceo "Libri dei Leoni", Concistoro 2343, anno 1629, Archivio di Stato di Siena (foto di C. Fiorentini).



5. Codice membranaceo di Santa Marta, (1400-1600), Archivio di Stato di Napoli (foto di C. Fiorentini).

I libri dell'arte

Per quanto riguarda la tecnica di esecuzione ed i materiali impiegati nell'arte della miniatura, numerosi sono i trattati che ci sono pervenuti dall'antichità, in particolare dal medioevo.

Il testo più antico è il *De architectura* di Vitruvio del I secolo a.C.; seguono poi il *De materia medica* di Discoride e la *Naturalis Historia* di Plinio il Vecchio.

Antichi ricettari sono anche due papiri, detti di Leida e di Stoccolma, che facevano parte del corredo funebre di un artigiano egizio di Tebe e che sono costituiti da veri e propri appunti di laboratorio basati su ricette più antiche.

Una raccolta dell'VIII secolo d.C. è il cosiddetto manoscritto di Lucca ovvero *Compositiones ad tingenda musiva* composto da 157 ricette ricavate da ricettari ellenistici e del primo medioevo. Vengono trattati gli argomenti più vari: composti per colorare i mosaici e le pelli, per dorare il ferro, per scrivere in lettere d'oro e informazioni sui colori vegetali e minerali nonché sull'uso della porpora e sulla preparazione della pergamena.

La *Mappae clavicula* è un manoscritto anglossassone del X secolo. È una piccola guida della pittura contenente 294 precetti chimici frutto del contributo di più autori.

Un ricettario in cui, oltre alle notizie sulla preparazione dei colori, vengono fornite indicazioni per la completa fabbricazione del codice (penne, inchiostri, colle) è il *De coloribus et artibus romanorum* attribuito ad Heraclius, ma certamente proveniente da più fonti.

Un'opera che fornisce una straordinaria e completa conoscenza delle tecniche pittoriche è un manoscritto tedesco della fine dell'XI secolo *Diversarum Artium Schedula* scritto del monaco Teofilo. In esso si parla per la prima volta della pittura ad olio, si consiglia di utilizzare un legante diverso per ogni tipo di colorante e si spiega come ottenere il tono cromatico desiderato mediante sovrapposizioni multiple.

Il *De arte illuminandi*, manoscritto della fine del 1300 che tratta esclusivamente di miniatura, è scritto da un monaco napoletano miniaturista di professione che, in modo chiaro e preciso, descrive le proprie esperienze. Particolarmente interessanti e innovative sono le ricette per la preparazione dei leganti e dei pigmenti ed i metodi per fissare la foglia d'oro.

Nel 1398 fu scritto quello che viene considerato il primo vero trattato sulla pittura: *Il libro dell'arte* di Cennino Cennini il quale dimostra nella sua opera una grande padronanza e conoscenza del mestiere. Merita di essere descritto, a titolo di esempio, il passo dal titolo *In che modo dei miniare e mettere d'oro in carta*:

"Prima, se vuoi miniare, conviene che con piombino o vero stile disegni figure, fogliami, lettere, o quello che tu vuoi, in carta, cioè in libri; poi conviene che con penna sottilmente raffermi ciò che hai disegnato. Poi ti conviene d'avere d'un colore cioè d'un gesso, il quale si chiama asiso, e fassi per questo modo, cioè: abbi un poco di gesso sottile, e un poco di biacca, men che per terza parte del gesso; poi togli un poco di candi, men che la biacca. Tria queste cose con acqua chiara sottilissimamente. Poi 'l ricogli; lascialo seccare sanza sole. Quando ne vuoi adoperare per mettere d'oro, to'ne un poco, quello che per bisogno ti fa; e distemperalo con chiara d'uovo bene sbattuta, come di sopra t'hone insegnato. E tempera con essa questo mescuglio. Lascialo seccare. Poi abbi il tuo oro: e con l'alito, e senza alito, il può mettere. E mettudo in su l'oro, abbi il tuo dentello o pietra da brunire, e bruniscilo; ma tieni sotto la carta una tavoletta soda di buono legname, e ben pulita; e quivi su brunisci. E sappi che di questo asiso puoi descrivere con penna lettere, campi, e ciò che vuoi; ch'è perfettissimo. E innanzi che lo metta d'oro, guarda s'è di bisogno con punta di coltellino raderlo, e spianarlo, o nettarlo di niente; che alcuna volta il tuo pennelletto pone più in un luogo che in un altro. Di ciò ti guarda sempre".

In tutti questi manuali risulta evidente l'intento divulgativo che i vari autori si prefiggevano; la poca chiarezza di alcuni passi si deve imputare alla caduta in disuso di alcuni termini tecnici e alla mancata descrizione di alcune operazioni così diffuse da essere considerate ovvie.

MATERIALI COSTITUTIVI

La pergamena

Il materiale su cui si dipingeva era la pergamena; inizialmente venne usato il papiro che però fu quasi subito scartato perché troppo fragile.

La pergamena è un materiale ricavato dalla pelle di alcuni animali (pecore, capre, vitelli) tramite un processo di lavorazione che la rende atta a ricevere la scrittura, in particolare l'asciugatura sotto tensione su telaio che, orientando le fibre di collagene in senso parallelo le une alle altre, conferisce al materiale una particolare compattezza. Al termine del processo di lavorazione, però, la pergamena era ancora troppo liscia ed untuosa e quindi poco adatta a ricevere inchiostri e colori. Necessitava perciò di ulteriori trattamenti consistenti in una sgrassatura eseguita con fiele di bue [5] ed allume e una raschiatura con pietra pomice

[5] Il fiele di bue, cioè la bile bovina, è tuttora utilizzato nel restauro e nelle belle arti. Come i tensioattivi, serve a migliorare il potere bagnante di soluzione acquose (abbassamento della loro tensione superficiale) su materiali idrofobi (ad esempio particelle di sporco a carattere grasso), facilitando il contatto tra le due interfacce (della soluzione acquosa e del solido idrofobo) fra loro incompatibili.

Può essere impiegato come blando detergente.

per ottenere una maggiore ruvidezza. In alcuni casi veniva applicato uno strato preparatorio di gesso o creta misti a colla di pesce o gomma arabica.

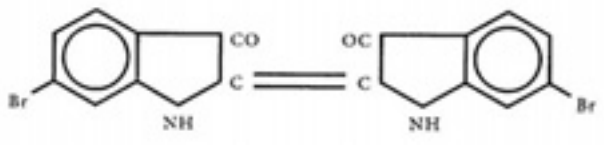
Questi trattamenti erano tipici del mondo occidentale; a Bisanzio si operava, invece, trattando la superficie della pergamena con albume d'uovo o olio di semi di lino che, pur conferendole una maggiore brillantezza, impedivano una perfetta adesione dei colori. Per questo motivo molte delle miniature bizantine presentano danneggiamenti e distacchi della pellicola pittorica.

Le pergamene destinate ai libri di maggior pregio venivano tinte. Quelle per i libri più preziosi erano tinte con la porpora ed erano solitamente scritte con inchiostro d'oro e d'argento (ad esempio il Codex Purpureus di Rossano Calabro). In alternativa alla porpora, molto costosa, venivano utilizzati dei coloranti estratti da vegetali (folium, oricello, robbia) o da animali (kermes) con i quali si cercava di imitarne il colore.

La porpora

La porpora veniva estratta da una ghiandola di alcuni molluschi, diffusi nel Mediterraneo, del genere murex e aveva una tinta, variabile dal rosso al violetto a seconda del mollusco impiegato, molto stabile alla luce. Per ottenere la sostanza colorante era necessario estrarre i molluschi dalle conchiglie o frantumarle, lasciarle fermentare, bollire con sale e schiumare per dieci giorni. Il succo del mollusco appena estratto si presenta come una sostanza densa, di colore bianco-giallastro e dall'odore nauseabondo. Esposto all'aria e alla luce del sole si trasforma, per azione di un fermento attivo (la purpurasi), divenendo prima verde fino ad assumere poi la tinta rossa caratteristica.

Chimicamente è un colorante indigoide. Nel 1909 P. Friedlander, studiando i derivati dell'indaco, scoprì che il 6,6-dibromoindaco era identico alla porpora degli antichi a.



a Formula di struttura della porpora

La porpora era un materiale molto costoso sia perché il processo di estrazione del colorante dai molluschi era piuttosto laborioso, sia per il fatto che per avere solo un paio di grammi di colore occorrevano ben dodicimila molluschi. Le operazioni di tintura, inoltre, si rivelavano piuttosto difficili e complesse, anche se gli antichi popoli riuscirono brillantemente a superare tali difficoltà.

I Fenici, ad esempio, furono tra i più raffinati e prestigiosi tintori dell'antichità ed ebbero come clienti sacerdoti ebrei e re persiani. Molto famose erano le porpore di Tiro.

A causa del suo elevatissimo costo la porpora era destinata alle alte classi sociali e rappresentava un attributo dell'autorità e del potere e, comunque, un privilegio per i ricchi. Ad esempio presso i Romani la striscia di porpora sopra la tunica era prerogativa degli appartenenti agli ordini equestri, a Bisanzio gli imperatori indossavano mantelli tinti con la porpora.

In epoca tardo-romana e medievale la porpora venne sostituita dal kermes, un colorante rosso estratto dalla femmina di un insetto, il coccus ilicis, che cresce sulla quercus coccifera, un piccolo leccio e su altre piante.

Il kermes, impiegato già dalle antiche civiltà sia dell'Oriente che dell'Occidente, forniva belle e pregiate tonalità di rosso (cremisi, scarlatto e porpora), apprezzate a tal punto che nel '400 Papa Paolo II istituì per i cardinali la veste rossa tinta col kermes (la cosiddetta porpora cardinalizia).

Sulla pergamena appositamente preparata il miniaturista tracciava, con uno stilo d'argento, uno schizzo dell'intera composizione. Quindi ripassava i contorni con la penna e l'inchiostro, applicava la tinta di fondo, eseguiva eventualmente la doratura e infine applicava i colori. Quindi lo strato pittorico risultava costituito da materiali colorati in forma di polvere fine (pigmenti) dispersi in un legante trasparente ed omogeneo e stesi in uno spessore sottile su un fondo bianco o colorato.

I LEGANTI

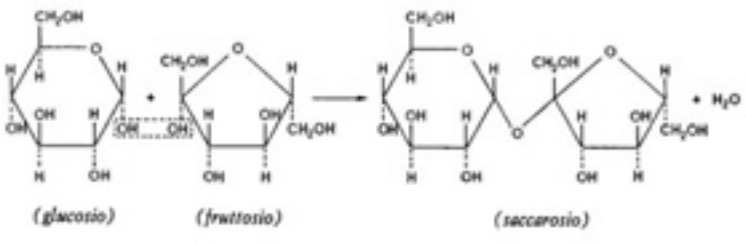
I leganti avevano la funzione di tenere unite tra loro le particelle di pigmento e di farle aderire saldamente al supporto. Quelli più frequentemente utilizzati nell'antichità possono suddividersi in due grandi classi: i glucidi o polisaccaridi e le proteine.

I *polisaccaridi* derivano dalla polimerizzazione di molecole di zuccheri semplici mediante la formazione di legami glucosidici che si ottengono per eliminazione di una molecola d'acqua b.

La formazione del polimero può avvenire linearmente oppure determinare la formazione di strutture tridimensionali.

Si veda, come esempio, la formazione del saccarosio (il comune zucchero da cucina), un disaccaride ottenuto dall'unione di una molecola di glucosio ed una di fruttosio per eliminazione di una molecola di acqua.

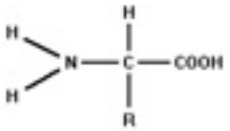
$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$



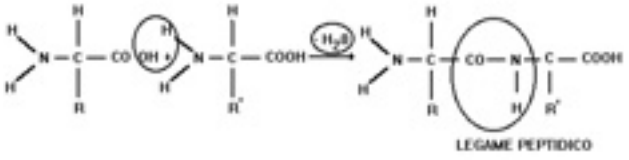
b. Formazione dei polisaccaridi.

Questi composti, contenendo nella loro molecola numerosi gruppi ossidrili (-OH), risultano particolarmente propensi a formare legami idrogeno. Questo comporta una grande affinità con le molecole d'acqua (idrofilia); i polisaccaridi, infatti, hanno tendenza a sciogliersi o quantomeno a rigonfiarsi in acqua.

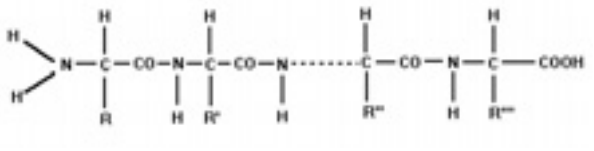
Le *proteine* derivano dalla polimerizzazione di sostanze organiche più semplici dette aminoacidi i quali hanno la caratteristica di contenere nella loro molecola sia la funzione amminica (-NH_2) che quella carbossilica (-COOH). In particolari condizioni il gruppo carbossilico di una molecola può reagire con il gruppo amminico di un'altra dando luogo, per eliminazione di una molecola d'acqua, alla formazione del legame, di tipo covalente, detto peptidico. Per successive addizioni di altri aminoacidi si ha la formazione di una catena polipeptidica c.; tali catene associandosi tra loro danno luogo alla proteina.



Formula di struttura di un aminoacido.
R indica una catena laterale diversa per ogni tipo di aminoacido.



Reazione tra due aminoacidi con formazione del legame peptidico



c. Sequenza di formazione di una catena polipeptidica

Anche le proteine, come i polisaccaridi, possiedono gruppi capaci di formare legami idrogeno e quindi presentano una particolare affinità per l'acqua.

Alla classe dei polisaccaridi appartengono le gomme vegetali (gomma arabica, adragante, di ciliegio, etc.); a quella delle proteine l'albume e il tuorlo dell'uovo e le colle animali (colla di pelle, di pesce, di pergamena).

Le gomme vegetali

Le gomme vegetali sono dei materiali amorfi, essudati di alcune specie di piante a foglie larghe e caduche (latifoglie), chimicamente appartenenti alla classe dei polisaccaridi di struttura piuttosto complessa e non ancora del tutto chiarita. In linea di massima la loro struttura chimica può riassumersi in un sequenza di monomeri di zuccheri semplici, alcuni contenenti un gruppo carbossilico (acidi uronici) salificato con calcio, magnesio o potassio.

Forniscono per idrolisi zuccheri esosi (di solito galattosio), pentosi (arabinosio, metilpentosio) e inoltre sostanze di natura acida tra le quali è stato identificato l'acido galatturonico. Lo studio analitico di questi composti è piuttosto difficoltoso trattandosi di corpi amorfi, di natura colloidale il che rende problematico isolare dei veri e propri individui chimici.

Le gomme si presentano come sostanze solide, compatte, più o meno trasparenti, incolori se molto pure altrimenti di colore giallognolo o anche bruno.

Sono solubili o rigonfiabili in acqua e insolubili nei solventi organici, caratteristica che le differenzia dalle resine naturali come ad esempio la colofonia e la trementina (insolubili in acqua e solubili nei solventi organici) che sono, invece, ricavate dalle conifere (sempreverdi e a foglie aghiformi). Non vanno confuse, inoltre, con gli elastomeri, nel linguaggio comune designati con il nome di "gomme", che sono materiali elastici, di natura resinosa, di origine naturale (derivati del caucciù) o artificiale.

Le gomme vegetali si formano nelle piante di solito in seguito a processi patologici (le gommosi) dovuti a degenerazione di cellule del legno, della corteccia, delle foglie, dei frutti e dei semi. Questi processi si distinguono in non parassitari, traumatici e parassitari.

Nel primo caso la pianta è già predisposta alla malattia, in quanto dei gruppi di cellule, non avendo raggiunto il loro completo sviluppo, vanno soggetti a particolari alterazioni ossidative che trasformano in gomma i loro componenti. Le ossidazioni, più che dall'ossigeno dell'aria, sono dovute a particolari enzimi prodotti dalle cellule stesse. Durante la formazione della gomma si determina una pressione che provoca spaccature nel tronco dalle quali essa fuoriesce.

Le gommosi traumatiche si hanno in ogni tessuto anche non predisposto e rappresentano spesso una protezione per la pianta che secerne un liquido gommoso per chiudere la ferita. Tali gommosi, generate da lesioni del cambio provocate da svariate cause (calore solare, puntura di insetti o incisioni espressamente praticate), possono essere aggravate dall'intervento di parassiti e favorite da speciali condizioni di clima e di terreno.

In seguito alla fermentazione gommosa, le membrane cellulari, gli ammassi di cellule ripiene di amido, i raggi midollari, etc. si trasformano in prodotti liquidi densi che tendono ad uscire dalle screpolature indurendo rapidamente a contatto dell'aria e che costituiscono le cosiddette gomme vegetali.

Le gomme vegetali più utilizzate nelle miniature sono la gomma arabica, la gomma adragante e la gomma di ciliegio.

La *gomma arabica* è ricavata incidendo il tronco e i rami delle acacie gommifere. Spesso dopo le lunghe piogge, quando segue la siccità, nelle cortecce delle acacie si formano spontaneamente delle screpolature da cui scola la gomma che quando si è rappresa e indurita all'aria si stacca facilmente. Esistono diverse qualità di gomma arabica; le più sfruttate sono state:

- la gomma del Nilo, ricavata dall'acacia verek (famiglia leguminose-mimosoidee) proveniente dall'Africa nord-orientale, e conosciuta dagli Egizi già 17 secoli prima dell'era cristiana
- la gomma del Senegal, ricavata dall'acacia verek che cresce nella fascia geografica che va dal Senegal al Mar Rosso e in India.

La gomma arabica si scioglie completamente, ma lentamente in acqua. A partire dal 1300 venne a sostituire o a miscelarsi in misura sempre maggiore con l'albume d'uovo poiché era meno fragile e conferiva una migliore brillantezza e qualità cromatica ai pigmenti. Alla soluzione di gomma arabica spesso si aggiungeva zucchero candito o miele cotto che servivano a far si che il colore non si rapprendesse in minute goccioline sulla superficie leggermente untuosa della pergamena. Il *De Arte Illuminandi* consiglia, ad esempio, una soluzione di chiara d'uovo "pura e resa ben liquida usando dello strizzare prolungato di una spugna", di gomma "ben colata dopo esser stata sciolta in acqua posta sulla cenere calda" e acqua di miele "cotto e schiumato, e poi bollito con acqua e un po' di albume".

La *gomma adragante* è ricavata dall'essudazione di alcuni astragalus (famiglia Leguminose-Papilionate), che crescono nella Turchia asiatica, nel Kurdistan persiano e si spingono fino alla Persia occidentale. La gomma fuoriesce da screpolature naturali del tronco durante periodi di siccità o a seguito di fori praticati espressamente presso la base del fusto. Non si scioglie apprezzabilmente in acqua, ma rigonfia assorbendone una notevole quantità dando luogo a una soluzione colloidale molto densa. È stata poco impiegata e risulta persino non menzionata in alcuni libri dell'arte.

La *gomma di ciliegio* è il più diffuso tra gli essudati degli alberi da frutto. Come la gomma adragante non si scioglie in acqua, ma rigonfia solamente. Ha avuto uno scarso impiego poiché, pur essendo molto trasparente, è piuttosto fragile.

L'uovo è stato indubbiamente il legante proteico più utilizzato nell'antichità, sia intero che il tuorlo e l'albume separatamente.

Il *tuorlo* rappresenta il materiale nutritivo di riserva contenuto in varia quantità nell'uovo e alla cui costituzione partecipano i principali materiali necessari alla formazione dell'embrione. Il tuorlo dell'uovo di gallina consta per metà di acqua e per l'altra metà di vari sali inorganici (sodio, potassio, calcio, magnesio, ferro, fosforo, silicio), di grassi, lecitina ed altri fosfolipidi, di proteine, di colesterolo.

L'*albume* rappresenta un involucro protettivo e nutritivo della cellula uovo. Nell'uovo di gallina è costituito essenzialmente da acqua (85%) e ovoalbumina che scindendosi produce sostanze utili alla nutrizione dell'embrione. Le albumine costituiscono uno dei gruppi delle proteine semplici; la loro proprietà caratteristica è la solubilità in acqua.

Come legante per miniature veniva utilizzato soprattutto l'albume: dopo averlo separato dal tuorlo, veniva battuto a lungo con una frusta di canna o strizzato ripetutamente con una spugna marina fino a renderlo schiumoso. Dopo una notte di riposo il liquido depositatosi sul fondo veniva separato dalla schiuma e utilizzato per stemperare i pigmenti. Poiché forniva film poco flessibili, le ricette antiche consigliavano di aggiungere miele, melasse, glicerina.

Il tuorlo era poco utilizzato perché, pur fornendo tempere più pastose per la notevole percentuale di sostanze grasse, queste tendevano ad asciugare troppo rapidamente.

Le colle animali sono costituite prevalentemente da sostanze proteiche, in particolare il collagene, e da varie sostanze non proteiche organiche ed inorganiche. Vengono ricavate per bollitura di ritagli di pelle di animali e altre parti cartilaginee (colla di pelle), delle ossa di mammiferi (colla d'ossa) e di varie parti di pesce (colla di pesce). Un tipo di colla particolarmente puro, impiegato nell'antichità, era la colla di pergamena ottenuta dalla bollitura di ritagli di questo materiale. Queste colle vengono sciolte facendole prima rigonfiare in acqua fredda e operando poi un riscaldamento a temperatura moderata che completa la solubilizzazione.

Essendo tutti i leganti citati delle sostanze organiche di origine naturale, erano facilmente degradati da muffe ed altri microrganismi imputridendo con facilità ed emanando cattivo odore. Per tale motivo le ricette antiche consigliavano l'impiego di conservanti quali l'aceto, la canfora, l'ammoniaca, i chiodi di garofano, l'acqua di rose o di gigli.

I PIGMENTI

I colori usati nelle miniature potevano essere naturali o artificiali ossia ottenuti tramite reazioni chimiche; ciò fa presupporre che il miniaturista, che preparava da solo i suoi colori, possedesse conoscenze di alchimia.

Dal punto di vista chimico i pigmenti possono dividersi in organici ed inorganici. I primi non sono veri e propri pigmenti, ma piuttosto coloranti. La differenza consiste nel fatto che i pigmenti sono delle polveri fini colorate disperse in un legante a formare un impasto con proprietà coprenti, i coloranti sono sostanze trasparenti capaci di impartire il proprio colore ad altre non colorate e per essere utilizzati in pittura devono essere trasformati in pigmenti. Questo di solito si ottiene facendo assorbire il colorante da sostanze inerti incolori (per lo più ossido idrato di alluminio) e poi miscelandolo con un legante.

I pigmenti inorganici possono essere suddivisi in:

- terre costituite da prodotti derivati dal naturale sfaldamento di rocce di varia natura (ad es. terra di Siena)
- pigmenti minerali, ottenuti dalla frantumazione di minerali, seguita da opportuni trattamenti di separazione e classificazione (ad es. ossidi di ferro)
- pigmenti inorganici sintetici, ottenuti per reazioni chimiche (ad es. giallo di cromo, biossido di titanio)
- pigmenti metallici, consistenti essenzialmente in metalli in forma finemente suddivisa (ad es. alluminio, zinco).

Prima di essere utilizzato il pigmento veniva macinato finemente, lavato a lungo con acqua, lasciato asciugare e quindi miscelato con il legante. Quest'ultima operazione era particolarmente delicata poiché da essa dipendeva la stabilità del film pittorico. Se le proporzioni tra pigmento e legante non erano quelle ottimali poteva accadere che, per eccesso di legante, il colore opacizzasse, mentre un suo difetto provocava una scarsa adesione della pellicola pittorica ed una sua tendenza a "spolverare" [6].

Un discorso a parte merita la doratura. Questa poteva essere eseguita con la lamina o con l'oro in polvere. Quest'ultima pratica era piuttosto laboriosa e di scarso rendimento a causa della difficoltà di macinazione dell'oro (per via della sua grande malleabilità) e veniva riservata solo alla colorazione di piccoli spazi come ad esempio per dare maggiore luminosità ai capelli biondi. L'oro in polvere era impiegato miscelato con i comuni leganti e applicato direttamente sulla pergamena producendo una superficie opaca e poco brillante perché difficile da lucidare. Poteva anche essere impiegato come un comune inchiostro ottenendo effetti particolari su sfondi color porpora. Nella maggioranza dei casi era impiegata la lamina d'oro che veniva ricavata direttamente dalle monete tramite un procedimento di riscaldamento e battitura eseguito da artigiani specializzati in tale compito e chiamati appunto "battiloro". La lamina che si otteneva risultava molto sottile; l'impiego di oro autentico le conferiva un colore estremamente brillante e inalterabile. La pergamena sulla quale doveva essere applicata era pretrattata con strati successivi di colla, dolcificata con il miele per aumentarne la fluidità, alla quale si aggiungevano spesso gesso per ispessire lo strato data la estrema sottigliezza della lamina, bolo armeno [7] come mordente e biacca (carbonato basico di

---

[6] Per verificare che la preparazione del colore fosse stata eseguita nella maniera corretta, il miniaturista ne stendeva una piccola quantità su un ritaglio di pergamena, attendeva che asciugasse, dopodichè sfregava con un polpastrello la zona colorata: se il dito si sporcava di colore occorreva aggiungere altro legante all'impasto.

[7] Il bolo armeno è un'argilla particolarmente soffice ed untuosa a base di silicato di alluminio e ossido di ferro, di colore rossastro per la presenza di sesquiossido di ferro.

piombo) per ottenere uno sfondo di colore bianco; tale doratura era definita "a guazzo". Un altro procedimento impiegava, al posto del bolo, resina di conifera e olio vegetale ed era chiamata doratura "a missione". Questa era poco utilizzata ed impiegata principalmente per piccole superfici. In entrambi i casi lo strato preparatorio veniva lucidato raschiandolo con un coltello fino a farlo divenire liscio come il vetro; l'operazione successiva consisteva nell'applicare uno strato di chiara d'uovo per l'adesione definitiva. Una volta applicata la lamina veniva ritagliata secondo il disegno voluto, fatta aderire con bambagia e, nel caso della doratura a guazzo, brunita con dente di lupo o con pietre dure (ematite, agata, diaspro) precedentemente riscaldate; l'oro così trattato diventava più lucido e più scuro.

I sostituti dell'oro

Quando si riteneva troppo costosa la decorazione con l'oro autentico si cercava di imitarne l'effetto con l'impiego di prodotti di minor costo che simulavano l'aspetto esteriore dell'oro.

Già Plinio parla di una miscela a base di fiele di toro per colorare il bronzo e renderlo dorato. Nel Papiro di Leida del II secolo d.C. si consiglia l'uso di bile di tartaruga miscelata con zafferano per ottenere una scrittura dorata e una imitazione dell'oro ottenuta con celidonia, zafferano di Cilicia, bile di tartaruga, uova, orpimento e gomma pura. Nel manoscritti di Lucca *Compositiones ad tingenda...* del VIII secolo si parla, invece, di resina mastice, resina frigia, gomma gialla, orpimento, fiele di tartaruga, chiara d'uovo e zafferano.

Come si vede era costante la preoccupazione di trovare dei surrogati per l'oro e a tale scopo le ricette consigliavano i più svariati materiali, alcuni insoliti o di difficile reperimento. Una notevole quantità di ricette è presente nei manoscritti medievali. I prodotti più frequentemente consigliati sono il litargirio dorato (monossido di piombo), lo zafferano misto a polvere di vetro, l'orpimento (trisolfuro di arsenico) e, soprattutto, l'oro musivo.

L'oro musivo era così chiamato a causa della sua maggiore utilizzazione che consisteva nel dorare le tessere dei mosaici; era detto anche "porporina" pur non avendo nulla in comune con la porpora, neppure il colore. È costituito da bisolfuro stannico. Numerose ricette descrivono la preparazione dell'amalgama tra stagno e mercurio e la successiva reazione con zolfo e cloruro di ammonio. Il tutto veniva fatto riscaldare alla temperatura adatta ad ottenere la tonalità di colore desiderata ed era quindi versato in un recipiente di vetro. Una volta che il composto si era raffreddato, il recipiente veniva rotto e l'oro musivo ottenuto si presentava come una massa squamosa coperta di scaglie cristalline

lucenti. Come si vede il processo di preparazione era piuttosto laborioso e si basava principalmente su come veniva effettuato il processo di fusione e quindi sul modo di "condurre il fuoco": una temperatura bassa e costante dà un giallo lucente, aumentando il calore si passa ad un giallo più intenso fino ad un tono grigiastro. L'oro musivo era stemperato con albume e gomma arabica e doveva essere usato solo con altri pigmenti temperati a loro volta con gomma arabica. Come colore risultava poco stabile ed era velenoso per la presenza del mercurio. Il Cennini a tale riguardo avverte di porre particolare attenzione nel suo impiego e lo sconsiglia a contatto con le lamine d'oro le quali potevano annerire per la presenza di mercurio libero.

LORENA BOTTI - DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

J. PLESTERS, *Cross-section and chemical analysis of paint samples*, in «Studies in Conservation», vol. 2, 1955-56, pp. 110-131.
D. V. THOMSON, *The Material and Techniques of Medieval Painting,* New York, Dover Publication Inc., 1956.
A. STRINI, *Conservazione e restauro dei codici miniati*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 16, 1957, pp. 44-51.
C. L. EASTLAKE, *Methods and Materials of the Great Schools and Masters*, New York, Dover Publication Inc., vol. I-II, 1960.
F. FLIEDER, *Technique d'ètudes de la composition physico-chimique des enluminures de manuscrits*, Riunione dell'ICOM, Washington-New York, 16-25 settembre 1965.
R. J. GETTEN, G. L. STOUT, *Painting Materials. A Short Encyclopaedia*, New York, Dover Publication Inc., 1966.
F. FLIEDER, *Mise au point des techniques d'analyses des liants contenus dans la couche picturales des enluminures de manuscrits*, Riunione dell'ICOM, Bruxelles, 6-13 settembre 1967.
M. P. MERRIFIELD, *Original Treatises on the Arts of Painting*, New York, Dover Publication Inc., vol. I-II, 1967.
J. WEIDER, *Sulla tecnica di fabbricazione delle miniature medioevali*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 27, 1968, pp. 61-76.
F. FLIEDER, *Mise au point des tecnhiques d'identification des pigments et des liants inclus dans la cocuhe picturale des enluminures de manuscrits*, in «Studies in Conservation», n. 13, 1968, pp. 49-86.
L. MASSCHELEIN-KLEINER, J. HEYLEN, F. TRICOT-MARCKX, *Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens*, in «Studies in Conservation», n. 13, 1968, pp. 105-121.
R. D. HARLEY, *Artists' pigments c. 1600-1835*, London, Butterworths, 1970.
C. CENNINI, *Il libro dell'arte*, commentato e annotato da F. BRUNELLO, Vicenza, Neri Pozza, 1971.
G. EIGENMANN-I. UBALDINI, *Villavecchia Eigenmann - Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, Milano, Hoepli, 1973.
De Arte Illuminandi, a cura di F. Brunello, Neri Pozza, Verona, 1975.
L. NUVOLONI-H. SACCHETTI, *Storia e tecnica delle miniature e cenni di restauro*, Roma 1981.
R. LAPUCCI, *Contributo alla conoscenza della storia dei pigmenti seicenteschi*, in «Kermes», n. 24, 1985, pp. 32-40.
La fabbrica dei colori, pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria, Roma, Il Bagatto Soc. Coop. Editoriale e Libraria a r. l., 1986.
K. Mc LAREN, *A brief history of the development of colouring matters. The colour science of dyes and pigments*, Bristol, J. W. Arrowsmith Ltd, 1986, pp. 1-11.

G. BOLOGNA, *Manoscritti e miniature. Il libro prima di Gutemberg*, Milano, Giorgio Mondadori, 1988.
M. MATTEINI-A. MOLES, *La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica*, Fiesole (FI), Nardini, 1989.
I. SERAFINI, *La pergamena: conservazione e restauro*, in *I supporti nelle arti pittoriche, storia, tecnica, restauro*, Milano, Mursia, 1990.
C. V. HORIE, *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, London, Butterworths, 1990.
M. PLOSSI ZAPPALÀ, *La miniatura medioevale su pergamena: la tecnica, i pigmenti, il supporto*, in «Kermes» n. 12, pp. 56-68, 1991.
G. MONTAGNA, *I pigmenti*, Fiesole (FI), Nardini, 1993.
R. L. FELLER, *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*, National Gallery of Washington, Cambridge, vol. I (1986), vol. II (1994).
L. COLOMBO, *I colori degli antichi*, Fiesole (FI), Nardini, 1995.
Inteventi diagnostici per lo studio e il restauro di codici liturgici latini di Terra Santa, in «Kermes» n. 23, 1995, pp. 11-19.
A. QUAZZA, *Valle d'Aosta: pagine decorate e pagine miniate*, in *Conservazione dei materiali librari, archivistici e grafici*, 1, Torino, U. Allemandi & C., 1996, pp. 173-186.
M. PLOSSI ZAPPALÀ, *La tecnica della miniatura e i suoi rapporti con l'alchimia*, in *Conservazione dei materiali librari, archivistici e grafici*, 1, Torino, U. Allemandi & C., 1996, pp. 141-149.
C. PORTER, *Il riconoscimento dei pigmenti nella miniatura: indagini e analisi effettuabili presso il laboratorio di restauro*, in «CabNewsletter» n. 3, 1996, pp. 4-9.

GLI INCHIOSTRI ANTICHI PER SCRIVERE

L'origine dell'inchiostro appartiene ad un'epoca successiva a quella dell'invenzione della scrittura. La storia degli inchiostri almeno fino al Medio Evo può considerarsi intimamente legata alla storia della scrittura e dei supporti scrittori. Le registrazioni più antiche sono purtroppo andate perdute; noi perciò possiamo affidarci agli scrittori dei secoli successivi. Spesso, però, la storia degli inchiostri ha lasciato il passo alla narrazione fantasiosa in cui si mischiano verità e leggenda. Non esiste alcuna data certa che indichi la nascita dell'inchiostro o variazioni nel metodo di fabbricazione, né alcuna indicazione che permetta di differenziare, ad esempio, gli inchiostri usati dagli antichi Egiziani, Ebrei e Cinesi.

L'arte dello scrivere non fu conosciuta dai vari popoli contemporaneamente ma passò gradualmente da un popolo all'altro; ad esempio le nazioni asiatiche e gli Egiziani praticarono la scrittura molti secoli prima della sua introduzione in Europa. L'origine e il graduale sviluppo dell'arte dello scrivere va dai geroglifici egiziani (4000 a.C.), al figurativo cinese (3000 a.C.), all'alfabeto indiano (2000 o più a.C.), al babilonese o cuneiforme (2000 a.C.), all'alfabeto fenicio, ebreo e samaritano fino alle scritture del mondo occidentale dell'era Cristiana. Secondo l'opinione più accreditata gli Egiziani e i Fenici sembrano dividersi l'invenzione dell'arte dello scrivere.

I popoli di alcune parti del mondo, soprattutto Egitto, Mesopotamia e Creta, lasciarono i primi documenti scritti, incidendo pietre, tavolette di legno, cera e argilla, alcune migliaia di anni fa, e molti di questi documenti sono tuttora intatti. Purtroppo col passare dei secoli le antiche forme di scrittura sono cadute in disuso, fino a quando nessuno ne riusciva più a comprendere il significato. Molto tempo dopo, quando gli studiosi si interessarono a queste scritture, esse potevano perfino non essere riconosciute come tali. Ad esempio si è ritenuto a lungo che i geroglifici dell'antico Egitto fossero dei segni segreti usati dai sacerdoti in qualche specie di rito magico. La massa confusa dei caratteri cuneiformi sulle numerose tavolette di argilla trovate in Mesopotamia non possedeva, al principio, maggior significato delle impronte lasciate dagli artigli degli uccelli quando camminano sulla sabbia umida.

I caratteri possono rappresentare delle idee come nella scrittura cinese o dei suoni come le lettere del nostro alfabeto.

Dopo aver decifrato uno scritto, i risultati possono essere deludenti, poiché i primi scribi limitavano spesso la loro attività alla tenuta dei conti delle prov-

viste reali e agli affari di governo. Eppure, di quando in quando, un antico scritto decifrato ci illumina su alcuni periodi, fino a quel momento oscuri, del passato degli uomini.

Ad esempio il faraone egiziano Sethosis I aveva alle sue dipendenze un piccolo esercito di impiegati e magazzinieri che lo aiutavano a tenere la contabilità nella raccolta del grano. Gli scribi utilizzavano inchiostri rossi (ocra rossa triturata finemente ed allungata con acqua e colla) e neri (fuliggine o carbone di legna trattati con acqua e colla). Lo scriba conservava i suoi attrezzi in una tavolozza di forma allungata in legno o in avorio, con degli incavi, alcuni chiusi con un coperchio, per riporvi il calamo (ossia la penna costituita inizialmente da un'asticciola di bambù tagliata trasversalmente e dal III secolo a.C. da una canna tagliata in punta che permetteva una scrittura più fine), l'inchiostro sottoforma di tavolette e un piccolo contenitore d'acqua per sciogliere l'inchiostro stesso. Lo scriba egiziano è generalmente rappresentato accoccolato o in piedi, tenendo il foglio di papiro nella mano sinistra, sostenuto con il palmo e l'avambraccio, mentre con la destra scrive, reggendo sotto il braccio la tavolozza e un pezzo di stoffa per cancellare l'inchiostro in caso di errore. Poiché lo scriba lavorava con inchiostri di due colori necessitava di due penne; in un monumento di Tebe vediamo appunto uno scriba al lavoro con una canna nella mano e l'altra dietro l'orecchio. La Historical Society of New York possiede un fascio di canne ancora con le punte macchiate di inchiostro e un coltello di bronzo impiegato per tagliare ed appuntire le canne.

Per decifrare i testi scritti in una lingua antica e sconosciuta gli archeologi e gli esperti di lingue spesso devono impiegare diversi anni. Si deve ad esempio alla pazienza e alla volontà di un francese, Jean-François Champollion, il merito di aver interpretato il significato dei geroglifici trovati sulle pareti tombali e sui rotoli di papiro, svelando in tal modo molti segreti del passato egizio. L'interpretazione fu possibile grazie alla scoperta archeologica, avvenuta nel 1799 da parte di alcuni soldati di Napoleone nei pressi di un villaggio chiamato Rosetta sul Nilo, di una tavoletta litica (stele), alta circa 1 metro, larga 0,76 m e spessa 0,26 m, che recava iscrizioni in greco e in due forme di scrittura egizia (geroglifica e demotica). La stele di Rosetta fu rinvenuta in cattivo stato. Erano rimaste soltanto 14 righe della parte scritta in geroglifici; 32 righe di scrittura demotica e 54 righe in greco.

I caratteri geroglifici si basano su figure di animali e di oggetti di uso quotidiano, mentre la scrittura demotica (corsivo) è completamente diversa. Al pari dei calligrafi cinesi e giapponesi anche gli scribi egizi che facevano uso dei geroglifici dovevano possedere dei requisiti artistici, e inoltre occorreva molto tempo per scrivere o disegnare i gruppi di segni destinati a formare un singolo vocabolo. Col passare del tempo, gli scribi acquistarono l'abitudine di semplificare le forme più com-

plicate, onde poter scrivere più in fretta. Sorse così la scrittura ieratica. Ulteriori semplificazioni, mediante le quali lo scriba poteva scrivere in uno stile corsivo condussero al demotico. Possiamo paragonare la scrittura ieratica alla nostra scrittura in lettere maiuscole ed il demotico a una specie di stenografia che fu probabilmente usata le prime volte per dare istruzioni agli operai addetti alla costruzione di templi e tombe. Alla fine, i caratteri e le parole di questa scrittura demotica acquistarono un valore fonetico. Esiste una netta somiglianza tra questo tipo di scrittura e il tardo copto, entrato in uso dopo la gloriosa era dei faraoni.

Nel 1866 fu rinvenuta la cosiddetta *Tavola di Canopo*, una stele di pietra sulla quale vi era una iscrizione bilingue in egizio (sia in demotico che in geroglifici) e in greco che attestava la gratitudine dei sacerdoti per un decreto emesso da Tolomeo III (aggiunta al calendario di un giorno ogni quattro anni). La tavola fu decifrata seguendo i principi stabiliti da Champollion che vennero in tal modo confermati.

La scrittura geroglifica egizia è incredibilmente antica. Sembra sia nata come pura scrittura pittorica, come quella dei cinesi e delle tribù indiane dell'America Settentrionale. Già ai tempi di Menes, il primo dei faraoni, era giunta alla fase in cui alcune figure rappresentavano suoni. Al pari di ogni lingua viva subì continue trasformazioni ed evoluzioni.

I geroglifici venivano disegnati su papiri con un calamo, oppure scolpiti su pietra con martello e scalpello. La scrittura egizia raggiunse il suo splendore col Medio egizio (1700 a.C.). Gli apprendisti di quell'epoca che aspiravano a divenire scribi dovevano cominciare ad imparare 700 geroglifici che comprendevano figure di animali, oggetti della natura e il corpo umano in differenti posizioni. Dopo aver imparato tutto ciò, cominciava lo studio della grammatica.

La scrittura geroglifica si prestava egregiamente ad applicazioni decorative; gli scribi aborrivano gli spazi bianchi e pertanto i gruppi di segni rappresentanti parole distinte si susseguivano senza interruzione. Inoltre, i segni potevano essere scritti da sinistra a destra, oppure in colonne verticali.

Champollion fece notare che era possibile stabile da dove si doveva cominciare a leggere osservando la posizione degli uccelli e degli animali. Se questi guardavano a sinistra, la lettura cominciava da sinistra. Gli scribi egizi cominciavano talvolta a scrivere da sinistra a destra e, dopo essere arrivati alla fine della prima riga, continuavano immediatamente la seconda riga da destra a sinistra.

Quando la scrittura raggiunse un certo grado di sviluppo si rese necessario trovare un liquido adatto per scrivere con canne o pennelli. Non fu difficile ottenere miscele nere o colorate per tale proposito visto il già largo impiego dei coloranti nelle tintura dei tessuti nella quale Egiziani, Arabi e Fenici eccellevano. L'arte di tingere era conosciuta e applicata già in molti paesi; nella Bibbia sono

numerose le allusioni alla tintura e all'antichità di questa arte. Reperti archeologici e notizie ricavate da antichi documenti dimostrano che l'umanità cominciò prestissimo a colorare le fibre naturali che aveva imparato a filare e a tessere per fabbricarsi indumenti. Ogni popolazione ha usato i colori che poteva estrarre da piante, animali o minerali reperibili nel suo territorio, tingendo le fibre che più facilmente riusciva a ricavare dalla natura. Gli antichi abitanti della valle del Nilo, ad esempio, vestivano soprattutto di lino, che è difficilissimo da tingere; eppure già 2000 anni prima di Cristo erano capaci di piegare alla tintura questa fibra, come dimostrano certi lenzuoli gialli e certe bende azzurre in cui sono state trovate avvolte alcune mummie e come testimoniano le pitture e i papiri.

Secondo lo Jametel l'origine dell'inchiostro risalirebbe al terzo millennio a.C. (quaranta secoli fa) e sarebbe stato inventato dal cinese T'ien Ciù che visse sotto il regno dell'imperatore Hwangti (vissuto tra il 2700 e il 2600 a.C.) [1]. L'inchiostro si preparava mescolando una pietra nera polverizzata con una lacca che le conferiva una caratteristica lucentezza. Un'origine cinese quindi come, d'altronde, anche per la carta. Si pensi che si è cercato di attribuire un'origine cinese anche alla pizza [2].

Secondo alcuni studiosi la vera patria dell'inchiostro sarebbe l'India.

Si può affermare comunque che l'apparizione dell'inchiostro risale al III secolo a.C., ma non si hanno notizie sicure sulla sua composizione e sul suo aspetto. Il primo testo di una certa precisione appartiene a Vitruvio (*De architectura*) ed è del I secolo a.C. o poca prima; seguono poi le opere di Discoride (*De materia medica*) e Plinio il Vecchio (*Naturalis Historia*).

A partire dal III sec. a.C. e per un periodo di oltre 200 anni, l'inchiostro fu una semplice miscela di carbone di legna polverizzato con acqua a cui talvolta era aggiunto un agente addensante (legante). L'impiego dei prodotti carboniosi è stato rinvenuto persino nelle pitture paleolitiche di Altamira (Spagna) e Lascaux (Francia) assieme al biossido di manganese naturale.

---

[1] M. JAMETEL, *L'encre de Chine, son histoire et sa fabrication d'après des documents chinois*, traduzione del libro di Chen-Ki-Souen, Parigi, Ernest Leroux editore, 1882, p. X.

[2] La tesi è stata sostenuta da Annie Soo, esponente della "Chinese Historical Society", nell'originale dibattimento svoltosi nel maggio del 1991 presso la Corte giudiziaria di San Francisco con l'intento di stabilire la data e il luogo di nascita della pizza. La Corte giudiziaria, al termine del dibattimento e dopo aver svolto attente ricerche, ha emesso la seguente sentenza: la pizza avrebbe ben 3000 anni e sarebbe nata in Italia. Pur volendo essere un poco scettici circa l'eccessiva sicurezza degli esperti di oltreoceano è innegabile che la culla della pizza è da ricercarsi nei paesi che si affacciano sul bacino del Mediterraneo. È, infatti, oramai certo che furono gli egizi a scoprire che a contatto con l'acqua la farina dopo un po' di tempo inacidiva e aumentava di volume, e a intuire l'utilità di tenere da parte ogni volta un po' di impasto inacidito da usare per il successivo pane. L'impasto inacidito funge da lievito che si sviluppa naturalmente dalla farina grazie ai microrganismi presenti nell'aria.

Il colore era dato dalle particelle di carbone. In acqua si otteneva una sospensione la cui stabilità era molto relativa. Infatti lasciando a riposo la sospensione acquosa, le particelle tendono a riunirsi in aggregati di maggior volume e quindi più pesanti, i quali si raccolgono al fondo del recipiente provocando la decolorazione dell'inchiostro. Per prolungare la stabilità della sospensione si ricorse all'aggiunta di un prodotto addensante che, accrescendo la viscosità del mezzo liquido, rallentava la deposizione delle particelle solide di carbone. L'agente addensante, inoltre, aveva le seguenti funzioni:

- dava viscosità all'inchiostro così da farlo scorrere bene, ma occorreva un esatto dosaggio
- evitava lo spandimento dell'inchiostro
- agiva come adesivo facendo aderire le particelle di inchiostro al supporto
- conferiva una certa brillantezza allo scritto.

Gli addensanti utilizzati erano solitamente sostanze colloidali, diverse a seconda delle zone e delle epoche. Molto usata era la gomma arabica[3], ma venivano impiegati anche la colla ricavata da corna di bue e di rinoceronte, la colla di pesce[4], l'albume d'uovo, il miele, l'olio di lino, l'olio d'oliva. La conservazione di queste soluzioni di gomma o colla era assicurata dall'aggiunta di qualche antisettico come la canfora, i chiodi di garofano, l'aceto, il succo d'aglio.

Col trascorrere del tempo il metodo di fare l'inchiostro divenne più complesso. Gli Arabi sostituirono il carbone con il nerofumo che veniva impastato con gomma vegetale e miele e quindi pressato in piccoli *wafer* ai quali si aggiungeva acqua al momento dell'uso.

Attorno al 1200 a.C. i Cinesi perfezionarono ancor più il metodo seguendo una procedura piuttosto sofisticata. Il nerofumo veniva macinato ed impastato aggiungendo la colla (legante) calda. Questa pasta veniva poi divisa in modo

---

[3] La gomma arabica è un polisaccaride (zucchero), prodotto di secrezione di alcune acacie diffuse in Africa, la più sfruttata è l'acacia del Senegal (famiglia Leguminose) che cresce nella fascia geografica che va dal Senegal al Mar Rosso e in India. L'essudazione della gomma viene stimolata da piccole incisioni nella corteccia del tronco.

[4] La colla di pesce fa parte delle colle animali che sono costituite prevalentemente da sostanze proteiche, in particolare il collagene, e da quantità minori di sostanze non proteiche organiche ed inorganiche (sali, ecc). Le colle hanno aspetto, costituzione chimica e proprietà fisiche variabili in funzione della provenienza e dei trattamenti subiti in fase di preparazione e purificazione.

La colla di pesce è ottenuta facendo rigonfiare in acqua a freddo varie parti del pesce (pelle, lische, ecc) per poi proseguire con un moderato riscaldamento che completa la solubilizzazione. Il riscaldamento non deve essere condotto a temperatura troppo elevata, né protratto troppo a lungo per evitare l'azione denaturante del calore sulle proteine. È tra le colle animali più pure, cioè costituite quasi esclusivamente da collagene, le quali rientrano nel gruppo delle gelatine.

da formare delle piccole sfere che erano avvolte in un panno e riscaldate a bagnomaria per quindici minuti. A questo punto veniva aggiunta una soluzione di canfora o di acqua di rose e canfora per coprire i cattivi odori provenienti dalle colle organiche, incorporandone un poco in ogni sfera, cui veniva data la forma di bastoncino.

Il nerofumo è costituito essenzialmente da carbonio elementare (88,3-99,5%) con ossigeno, idrogeno, zolfo e impurezze varie. Si distinguono due principali varierà di nerofumo:

- il nero di resina ottenuto dalla combustione di radici di conifere o per calcinazione della colofonia (residuo solido della distillazione in corrente di vapore di resine presenti in alcune specie di pino, processo nel quale il distillato è l'essenza di trementina);
- il nero di lampada proveniente dalla combustione di sostanze che erano impiegate come combustibile per le lampade (pece, olio di semi di lino o di canapa).

La combustione veniva effettuata, in presenza di pochissima aria (combustione incompleta), in recipienti di terracotta sormontati da coni destinati a raccogliere il denso fumo che, mediante passaggi in serpentine depositava una polvere nera, a granulometria sottile ed uniforme, vellutata e leggera.

Plinio e Vitruvio descrivono chiaramente le caratteristiche del nerofumo, per la cui preparazione veniva costruita

«una stanza con tetto a volta con le pareti rivestite di un intonaco accuratamente levigato. Sul davanti, e comunicante con essa, deve sorgere una piccola fornace, la cui bocca va diligentemente chiusa in modo che la fiamma non possa disperdersi all'esterno. Nella fornace si introduce della resina. Quando questa brucia per l'intenso calore, produce un denso fumo che penetra attraverso gli sfiatatoi della stanza, depositandosi sui muri e sulla volta. La fuliggine che se ne ricava era adoperata per fabbricare l'inchiostro»

Il nerofumo era preparato nel Medio *Evo*

«dirigendo una fiamma su una superficie fredda e radunando la fuliggine che la fiamma deposita. Talvolta la fiamma veniva da una candela di cera vergine e talvolta da una candela di sego. Altre volte era la fiamma di una lampada che bruciava olio di semi di lino o di semi di canapa o l'olio d'oliva oppure era prodotta dalla combustione di incenso o pece»

Altra fonte di prodotti carboniosi erano il nero di vite e il nero d'ossa.

Il primo è un pigmento d'origine vegetale, costituito per la maggior parte di carbonio, insieme a piccole quantità di materiale solubile, in genere sali di

potassio. Si ottiene dalla combustione, in recipienti chiusi, di sarmenti di vite. Vitruvio parla di un nero prodotto dalla

> «ombustione dei sarmenti o delle schegge di legno resinose, e se ne spegne la brace macinando il carbone che se ne ottiene assieme a colla: si avrà una tinta nera di discreta qualità»

Parla anche di un nero ottenuto dalla combustione delle fecce di vino (tryginum). I vasi di combustione dovevano essere ermeticamente chiusi, altrimenti si sarebbe ottenuta della cenere invece del carbone.

Il secondo è un pigmento di origine animale costituito da carbonio al 10%, fosfato di calcio 84%, altri composti del calcio e impurezze 6%. Si prepara calcinando ossa di animali in recipienti ermeticamente chiusi. Le ossa prima di essere carbonizzate vanno bollite per eliminare il grasso. Dal contenuto di carbonio gli deriva il colore nero, ma la elevata quantità di fosfato di calcio lo rende poco permanente. Non è citato molto spesso nelle ricette antiche e, anche quando è menzionato, le informazioni sono scarse.

Un inchiostro molto antico è anche il nero di seppia, un liquido nero-marrone secreto da una piccola ghiandola di questo mollusco assai diffuso nel mare Mediterraneo. Gli Egiziani lo utilizzavano, ad esempio, per colorare le iscrizioni su pietra.

L'inchiostro al carbone e al nerofumo possiede la preziosa proprietà di non essere reattivo grazie all'inerzia chimica del carbonio: non è soggetto infatti ad alterazione chimica e non contiene alcuna sostanza dannosa per il supporto; non sbiadisce alla luce e resiste agli agenti sbiancanti. Presenta, però, due aspetti negativi che certamente ne hanno limitato l'utilizzo ed hanno spinto a ricercare nuove materie prime per dare il colore nero:

- può dare macchie con l'umidità
- non penetra in profondità e può, quindi, essere rimosso dal supporto per lavaggio o anche per semplice abrasione.

Quest'ultimo aspetto dovette allarmare, non a torto, gli antichi scrivani. Spesso su manoscritti in pergamena veniva cancellata la precedente scrittura per scrivervi sopra un altro testo ottenendo i cosiddetti palinsesti. L'uso dei palinsesti fu particolarmente diffuso fra il VII e il XII secolo quando i monaci si servirono di pergamene recanti testi classici per trascrivervi testi teologici e liturgici. Ad esempio il paleografo cardinal Angelo Maj in un palinsesto conservato nella biblioteca ambrosiana di Milano scoprì nel 1820 frammenti del *De Republica* di Cicerone.

L'instabilità dell'inchiostro può aver spinto all'aggiunta di piccole quantità di

solfato ferroso. Questo sale penetra tra le fibre del supporto piuttosto facilmente per via della sua solubilità e subisce nel tempo delle trasformazioni che lo portano allo stato di ossido di ferro (un processo simile a quello della formazione della ruggine); si ottengono delle incrostazioni brune difficili da rimuovere.

Visti i risultati positivi offerti dal solfato ferroso nei riguardi della cancellazione si pensò di aggiungerne quantità sempre maggiori, il che portò all'inconveniente di scritture marroni perché il colore degli ossidi di ferro tendeva a sovrapporsi al nero delle particelle di carbone. Questo effetto indesiderabile fu corretto quando si conobbe la reazione tra tannino (detto anche acido tannico) e sale di ferro che dava luogo a particelle nere. Si ricorse, infatti, all'aggiunta di noci di galla, contenenti tannino, ottenendo così una miscela di inchiostro al carbone e di inchiostro ferrogallotannico (inchiostri misti).

Sembra quindi che l'inchiostro ferrogallotannico sia nato gradualmente e sicuramente dopo quello al carbone; la sua diffusione ha inizio nel Medioevo.

Alcune ricette, appartenenti a secoli diversi, possono fornire interessanti indicazioni circa la procedura di fabbricazione dell'inchiostro che, pur essendo artigianale e quindi legata all'abilità ed alle convinzioni personali del produttore, segue una metodologia abbastanza uniforme.

Ricetta di Jehan Le Bègue (XV sec.)

La ricetta è tratta dal manoscritto di Jehan Le Bègue trascritto in *Original Treatises* di Merrifield:

«Per fare un buon inchiostro per scrivere particolarmente i libri prendi quattro bottiglie di ottimo vino rosso o bianco e una libbra di galla poco fratturata, si ponga questo nel vino e ci stia per dodici giorni e si mescoli ogni giorno con un bastoncino. Il dodicesimo giorno si filtri con un pezzo di lino fine e si versi in un pentolone sterilizzato e si riscaldi finché non bolla. Poi si levi dal fuoco e quando si sia raffreddato tanto da essere tiepido di ponga quattro once di gomma arabica ben lucida e bianca e si agiti con un bastoncino. Poi si aggiunga mezza libbra di vetriolo romano e si agiti bene sempre con un bastoncino finché tutto sia ben amalgamato, si faccia raffreddare e sarà pronto per l'uso».

Ricetta di Caneparius Pietrus Maria (1619)

La ricetta è presente nel trattato *De atramentis cuiuscumque generis* del 1619 ristampato nel 1660:

«Si mescolino per quattro giorni 4 libbre di vino bianco, un bicchiere di aceto fortissimo e 2 once di galla fratturata. Poi si cuociano al fuoco fino all'evaporazione di un quarto di essi. Dopo si colino e alla colatura si può aggiungere due once di gomma arabica tri-

tata e mescolando bene bene si rimetta al fuoco perché bolla il tempo necessario a dire tre "pater noster". Quindi si tolga dal fuoco e si aggiungano 3 once di vetriolo romano tritato mescolando continuamente con un bastoncino finché sia quasi freddo. Quindi si riponga in una coppetta di vetro che deve essere tenuta ben riparata dalla luce e dall'aria. Dopo che sia stato tempo bello per tre giorni completi si coli e si usi»

A Firenze esistono nelle diverse biblioteche numerosi fogli manoscritti contenenti ricette di inchiostri metallo-gallici. Si riporta, a titolo di esempio, una ricetta del XVI sec. contenuta nel trattato *Secreta chimica et tractatus de quinta essentia*:

«Fare inchiostro perfecto per scrivere lettera grossa - Libbre due di vino bianco che sia chiaro sottilissimo e potente quanto si può e due once di galla detta marina che sia colorita rubiconda e crespa, e rompila in quattro pezzi. Poi mettila in lo detto vino in vaso di terra invetriato netto per spazio di nove giorni e mescola ogni giorno due volte e dopo nove, decana fora la galla e colla con il vino. Poi metti dentro tre once di gomma arabica minuta bene pestata e che sia bianca, e mescola diverse volte al giorno il detto vino fino a tre giorni finché la gomma sia ben incorporata con il vino. Passati i tre giorni cola il detto vino. Poi metti mezza oncia di vetriolo romano ben pestato, mescolando sempre; poi passati i sei giorni mescolando ogni due notti, e fatto ogni sera. Passati i sei giorni vuotalo in qualche vaso di vetro perché se così va meglio, e vuol stare in luogo fresco. D'inverno in luoco mezzano, e ogni tanto in cantina starà bene perché è luoco tempato e ogni giorno diventerà più fine»

Il metodo di preparazione consisteva, quindi, nell'estrarre l'acido tannico e gallico dalle noci di galla (o da altre sostanze naturali) le quali, a tale scopo, erano sminuzzate e poste a macerare diversi giorni fino ad una settimana nel solvente (acqua, vino) e poi bollite. Qualche volta venivano direttamente bollite senza macerazione. La cottura durava, di solito, fino a che la soluzione raggiungeva un terzo del volume di partenza. Si aggiungeva, quindi, il solfato ferroso che reagiva con l'acido tannico e gallico. A questo punto si addizionava l'agente addensante (talvolta l'operazione era invertita: prima l'addensante, poi il sale di ferro) per stabilizzare la sospensione costituita dalle particelle di gallotannato ferroso formatesi dalla reazione. All'occorrenza si aggiungevano fluidizzanti, antifermentativi, sostanze odorose.

Esaminando le varie ricette rinvenute nei cosiddetti "libri dell'arte" si osserva che le proporzioni dei vari componenti non sono mai le stesse. Inoltre trattandosi per lo più di componenti naturali la loro composizione chimica è estremamente variabile; ad esempio nel caso delle materie vegetali, oltre a variare

da una specie all'altra, dipende dalla zona e dall'epoca di raccolta. Per tale motivo due inchiostri prodotti persino seguendo la medesima ricetta, ma con materie prime di differente origine, non risulteranno uguali e quindi presenteranno un diverso comportamento nel tempo e nei confronti del supporto scrittorio.

Vediamo ora più da vicino i vari componenti.

Il vetriolo

Il vetriolo era già conosciuto all'epoca di Plinio sotto il nome di "nero di calzolaio" o di "chalcanthan" o di "fiore di rame". Esistono diversi tipi di vetriolo; quello utilizzato per gli inchiostri sarebbe il vetriolo verde o solfato ferroso. Nelle ricette si trova citato anche il vetriolo blu che sarebbe il solfato di rame.

Il solfato ferroso non esiste allo stato naturale. Era ottenuto per ossidazione all'aria della pirite (solfuro di ferro). Si aggiungeva acqua per sciogliere ed estrarre il solfato ferroso e l'acido solforico formatisi nel processo. Riscaldando la soluzione con pezzi di ferro si produceva ulteriore solfato ferroso per interazione tra ferro e acido solforico. Poiché la quantità di ferro aggiunta variava da un posto all'altro, l'ammontare di acido solforico nel solfato ferroso era estremamente variabile. L'unico solfato di ferro che si trova in natura è il solfato ferrico presente nell'allume ferrico ammonico, che è un solfato doppio di ferro e di ammonio.

Poiché la reazione avveniva tra l'acido tannico e gallico ed il sale di ferro, si avevano due prodotti diversi a seconda del sale utilizzato. Col solfato ferroso si otteneva il gallotannato ferroso di colore verdastro, col solfato ferrico il gallotannato ferrico di colore nero.

Gli inchiostri preparati col solfato ferroso, se usati freschi, davano scritture pallide che andavano annerendosi nel giro di un mese per via della ossidazione del gallotannato ferroso che diveniva ferrico. Per tale motivo alcune ricette raccomandavano la maturazione dell'inchiostro nel contenitore per alcune settimane prima dell'impiego. Per dare subito colore nero all'inchiostro fresco, affinché l'occhio potesse seguire lo scritto, si aggiungevano coloranti naturali estratti da vegetali (ad es. indaco o alizarina) oppure nerofumo. Tali prodotti davano semplicemente una colorazione immediata e temporanea; la solidità alla luce e la stabilità agli agenti atmosferici ed ai solventi era poi fornita dal gallotannato ferrico che andava formandosi nel tempo.

L'inchiostro ferrico era, invece, nero già in partenza, ma si preferiva il precedente perché risultava più scorrevole, presentava scarsi depositi ed era in definitiva più conservabile; inoltre il solfato ferroso era più diffusamente disponibile.

Talvolta i sali di ferro erano accompagnati da solfato di rame, che probabilmente è il responsabile della tonalità verdastra presentata da alcuni scritti.

Le sostanze tanniche

Le sostanze tanniche sono estratti di vegetali fra loro molto diversi; la composizione chimica può variare largamente da un prodotto all'altro. La maggior parte delle ricette menziona le noci di galla (fig. 1). Queste sono escrescenze di varia forma e grandezza che si formano su alcune parti di piante (foglie, giovani rami, gemme) in seguito alla puntura che taluni insetti vi fanno allo scopo di depositare le loro uova. La pianta reagisce sviluppando tutto intorno un tessuto legnoso, più o meno ricco in tannino, a forma più o meno tondeggiante, dove le uova si schiudono e si compiono le metamorfosi dell'insetto. Preferite a parità di altre condizioni, perché più ricche in tannino, sono quelle in cui le uova non sono ancora schiuse, oppure l'insetto è all'inizio della sua vita larvale. Le più frequentemente citate sono:

- le galle di Aleppo o "galle blu" o "noci di galla di Turchia" prodotte dalla puntura della Cynips tinctoria sulle gemme della Quercus infectoria della famiglia delle Fagaceae, che si trova generalmente nel vicino Oriente, in Africa del Nord e nell'Europa meridionale. La femmina dell'insetto fora le gemme e depone lì le sue uova. La puntura provoca la formazione delle galle nelle quali le uova si schiudono e fuoriescono le larve che poi diverranno insetti adulti. Sono molto ricche in tannino;
- le galle di Cina prodotte dalla puntura dell'Aphis chinensis sulle foglie della Rhus semialata, della famiglia delle Anacardiaceae, diffusa in Cina e Giappone. Si tratta in realtà di un pidocchio che punge la foglia col suo rostro e depone della saliva; sono i costituenti della saliva che formano la galla. Anch'esse ricche in tannino, sono chimicamente simili alle precedenti.

Pure le galle ungheresi ed istriane fornivano escrescenze abbastanza buone, mentre le galle inglesi erano considerate di qualità inferiore.

Moderni metodi di estrazione hanno mostrato che le galle di Aleppo contengono dal 53 all'80% di acido tannico e dal 3 all'11% di acido gallico; le galle di Cina dal 50 al 60% di sostanze tanniche; le galle inglesi solo dal 4 al 36% di acido tannico e dallo 0 all'1,5% di acido gallico. Come si può notare si hanno percentuali variabili anche all'interno di una stessa specie, valori che dipendono, tra l'altro, dall'epoca della raccolta.

L'acido tannico tende a scindersi con facilità dando luogo all'acido gallico.

A proposito di questo fenomeno che appare come un ammuffimento, bisogna osservare che esso fu talvolta ritenuto nocivo e fu combattuto in special modo quando lo sviluppo della chimica permise l'uso degli antisettici. Altri, invece, erano di parere contrario e lasciavano muffire completamente il decotto di noci di galla, ritenendo che l'acido gallico così ottenuto fosse un prodotto più adatto alla fabbricazione degli inchiostri.

Altre fonti di sostanza tannica sono:

- le vallonee, ossia le cupole delle ghiande di alcune querce
- il legno e la corteccia della quercia e del castagno
- la scorza della melagrana che costituisce circa 1/5 del frutto e contiene sino al 28% di materia tannica; già citata in epoca antica, assieme alle noci di galla, come prodotto per conciare la pelle rendendola imputrescibile e per tingere
- i vinaccioli, ossia i semi dell'uva, che rimangono nelle vinacce dopo la pigiatura o la torchiatura o dopo la distillazione delle vinacce stesse.

Le noci di galla sono risultate le sostanze tanniche più resistenti all'azione del tempo; le altre si sono rivelate più o meno fugaci, principalmente per una minor percentuale di acido tannico e gallico, comportando un più o meno marcato sbiadimento dell'inchiostro. Comunque gli antichi artigiani dovevano aver presagito un simile comportamento futuro poiché, come già detto, la maggior parte delle ricette menzionava le noci di galla e le altre sostanze tanniche erano per lo più impiegate come sostanze secondarie.

Il solvente

Il solvente più frequentemente utilizzato era l'acqua piovana, cioè l'acqua più pura che si poteva generalmente trovare; qualche volta veniva menzionata l'acqua di fiume o di sorgente.

L'acqua, contenendo in soluzione vari elementi, poteva dar luogo a prodotti con caratteristiche diverse. Per esempio, acque contenenti idrogeno solforato potevano dare precipitati dei sali di ferro; acque contenenti sostanze organiche potevano facilitare l'ammuffimento dell'inchiostro.

Molto popolare era anche il vino, di solito bianco. Per via della presenza dell'alcool si avevano numerosi vantaggi, tra cui:

- leggero aumento della solubilità dell'acido tannico e gallico
- migliore penetrazione dell'inchiostro nella carta
- migliore conservazione della gomma arabica
- azione protettiva contro muffe e batteri

- una più veloce asciugatura della scrittura con la contropartita di una più rapida evaporazione dell'inchiostro nel calamaio.

Viene citato anche l'aceto che funge più da antisettico che da solvente; infatti è di solito presente in ricette dove il solvente principale è l'acqua.

Per proteggere l'inchiostro dal gelo si raccomandava di aggiungere acquavite, brandy o spirito il che provocava d'altronde una più veloce evaporazione nei contenitori e sulla carta.

Gli agenti addensanti

Come per gli inchiostri al carbone anche in questo caso si era in presenza di una sospensione per cui bisognava ricorrere all'aggiunta di agenti stabilizzanti per rallentare la precipitazione delle particelle di inchiostro, con conseguente sua completa decolorazione, e per dare corpo all'inchiostro stesso. Tali prodotti operavano, altresì, un rivestimento dell'inchiostro che lo proteggeva dall'assorbimento di un eccesso di ossigeno atmosferico. Era diffusamente impiegata a tale riguardo la gomma arabica. Alcune ricette riportano anche il bianco d'uovo, la colla di pesce, la gomma adragante[5], la gomma di ciliegio[6], l'olio di oliva, l'olio di lino, l'olio di noce, il miele.

Gli agenti fluidizzanti

Per aumentare la limpidezza e la fluidità di un inchiostro troppo viscoso si usava aggiungere un acido, di solito cloridrico o solforico. L'acido favoriva, inoltre, la penetrazione dell'inchiostro all'interno della carta ed il legame con i suoi costituenti. Il suo impiego aveva come contropartita, se la quantità aggiunta era troppo elevata, la corrosione della carta e dei pennini.

Gli antifermentativi

La natura prevalentemente organica delle sostanze componenti gli inchiostri ferrogallotannici faceva si che fossero facilmente soggetti ad alterazioni pro-

---

[5] È il prodotto essiccato della gomma che trasuda per incisione dei rami dell'Astragalus, della famiglia delle leguminose, proveniente principalmente dalla Grecia, Turchia, Asia Minore e Iran.

[6] È il nome generico dato agli essudati di diversi alberi da frutto.

vocate da microrganismi, i quali trovavano in tali sostanze organiche il mezzo necessario al loro sviluppo. Gli inchiostri lasciati all'aria si ricoprivano di una muffa bianca diventando densi, filanti con sviluppo di una sostanza mucillaginosa che si deponeva trattenendo le particelle di inchiostro con una sua più o meno completa decolorazione. L'aceto svolgeva, appunto, la funzione di antifermentativo.

Un ruolo molto importante veniva giocato dalla proporzione tra le materie prime impiegate. Il rapporto ottimale (in peso) tra solfato ferroso e noci di galla è di 1:3.

Come si vede dalla tabella seguente la proporzione dei vari ingredienti è estremamente variabile da una ricetta all'altra e ciò a conferma della completa artigianalità del prodotto almeno fino a circa la metà del 1600.

Autori	Solfato ferroso	Galle o altre sostanze tanniche	Gomma arabica	Solvente e aceto	Rapporto solfato ferroso: sostanza tannica
Barrow	1 oncia	4 once	2 once	30 once	1:4
J. Le Begue (XV sec.)	1/2 libbra	1 libbra	4 once	4 bottiglie vino	1:2
F. Cresci (1570)	1/2	1 e 1/2	1/2	1 e 1/2 vino	1:3
Ricetta inglese (1602)	3 once	5 once	2 once	1 litro vino +aceto	1:1,7
Caneparius (1619)	3 once	2 once	2 once	4 libbre vino + 1 bicchiere aceto	1:0,7
Secrets du seigneur piemontais (XVII sec.)	2 once	3 once + 1 oncia scorza di melagrana	1 oncia	1 e 1/2 libbra acqua	1:2

In pratica gli inchiostri ferrogallotannici erano prodotti sostanzialmente miscelando una soluzione acquosa di solfato ferroso con gli acidi tannico e gallico. L'acido gallotannico è una miscela di esteri del glucosio che nel corso del processo di preparazione dell'inchiostro sono idrolizzati ad acido gallico e glucosio. Krekel nel 1999 studiò la formazione dell'inchiostro per reazione tra solfato ferroso ed acido gallico fornendo la seguente teoria[7]: l'acido gallico reagendo col solfato ferroso forma inizialmente il gallato ferroso, incolore e solu-

[7] J.G.NEEVEL-T.J. CORNELIS MENSCH, *The behaviour of iron and sulphuric acid during iron-gall ink corrosion*, *14th Triennal Meeting of ICOM, Lione 29 agosto - 3 settembre 1999*, vol. 2, pp. 528-533.

bile in acqua, che è facilmente ossidato dall'ossigeno atmosferico a formare il pirogallato ferrico, un complesso di colore nero-violetto insolubile in acqua. Per legare tutti gli ioni ferro dopo completa ossidazione, il rapporto molecolare tra solfato ferroso e acido gallico deve essere di 1:1.

Alcuni ricercatori [8] hanno esaminato oltre cento ricette di inchiostri comprese tra il 15° e il 19° secolo ed hanno calcolato, per ognuna di esse, il rapporto in peso tra il solfato ferroso e le noci di galla. Questo rapporto è stato quindi convertito in rapporto molecolare tra solfato ferroso e acido tannico sulla base delle seguenti ipotesi semplificative:

- che l'acido tannico contenuto nelle noci di galla rappresentasse il 55% in peso;
- che il peso molecolare dell'acido tannico fosse uguale a quello del prodotto sintetico;
- che il solfato ferroso fosse puro e presente nella forma eptaidrata.

È stato riscontrato che il valore più frequente di tale rapporto è attorno a 5,5 il che indica un eccesso di solfato ferroso.

Un tale eccesso dà scritture, che originariamente nere, tendono a diventare marroni col tempo. Il colore marrone è dovuto alle successive trasformazioni che il solfato ferroso subisce, per azione dell'ossigeno atmosferico, fino ad arrivare allo stato di ossidi di ferro; processo molto lento che può richiedere anche un centinaio di anni. Questo comportamento, che è simile ad un "arrugginimento" dell'inchiostro, lo rende più resistente alla luce ed ai lavaggi, ma talvolta poco leggibile. Si suppone, inoltre, che col tempo il sale di ferro libero agisca anche sul complesso gallotannato ferrico di colore nero rendendolo marrone.

La degradazione della gomma arabica, per effetto principalmente dell'umidità, ha favorito questo fenomeno perché è venuto disintegrandosi nel tempo lo strato protettivo. Tra gli agenti addensanti, la colla di pesce si è rivelata la più stabile e quindi ha fornito una più prolungata protezione della scrittura contro l'azione degli elementi naturali e dei reagenti chimici.

Per ravvivare scritture che tendevano a sbiadire divenendo marroni si era soliti intervenire stendendo a pennello un decotto di noci di galla che aveva lo scopo di riformare direttamente sulla scrittura il gallotannato ferrico, ossia di ricostituire l'inchiostro nella sua composizione originale. La tragica conseguenza di una tale operazione era quella di un successivo imbrunimento di tutta la zona trattata, anche dopo breve tempo, in quanto il tannino di per sé ten-

---

[8] J.G.NEEVEL, *Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Irongall Inks*, in «Restaurator», vol. 16, n. 3, 1995, pp. 143-160.

de a colorare (ne è un esempio la tipica colorazione bruna assunta dalla pelle conciata col tannino).

L'eccesso di solfato ferroso comporta un eccesso di ioni Fe (II) i quali sono pericolosi in quanto fungono da catalizzatori delle reazioni di degradazione ossidativa della cellulosa. Gli ioni Fe (II) sono ossidati dall'ossigeno atmosferico a ioni Fe (III) cataliticamente inattivi, ma per via delle sostanze riducenti presenti nella carta (solitamente formate dall'idrolisi acida della cellulosa) e negli inchiostri vengono continuamente ripristinati. Infatti l'analisi chimica di manoscritti antichi danneggiati evidenzia nelle zone inchiostrate una significativa percentuale di ioni Fe (II) rispetto al ferro totale.

Invece un eccesso di sostanza tannica che, che non ha reagito col sale di ferro, può provocare l'ammuffimento dell'inchiostro anche quando sia disteso sulla carta per cui la scrittura tende a sbiadire.

Risulta così che alcuni documenti presentano scritture deboli e indistinte tanto da risultare illegibili, altre lo sono meno fino a giungere a casi in cui il colore è di un nero profondo ed intenso. Inoltre su di uno stesso documento si possono trovare scritture con differenti tonalità di colore.

L'interazione tra il sale di ferro e gli acidi tannico e gallico produce ioni H^+ che si combinano con gli ioni solfato in eccesso a formare acido solforico. Recenti ricerche hanno mostrato che l'acido tende a migrare, mentre gli ioni Fe (II) permangono nelle zone inchiostrate o nelle loro immediate vicinanze. L'acido può arrivare a forare il documento anche se spesso l'azione corrosiva sulla carta è dovuta ad una azione combinata dell'acido solforico e della degradazione ossidativa della celluloda catalizzata dagli ioni Fe (II) (figg. 2, 3). Se l'acido è presente in quantità sufficiente, migrerà verso la parte circostante e nel tempo produrrà alonatura ed un imbrunimento della carta (figg. 4, 5) accompagnato da infragilimento e scarsa visibilità dello scritto per riduzione del contrasto con il colore di fondo del foglio. L'acido può migrare sul verso del foglio sovrastante producendo una scritta marrone in senso inverso come davanti ad uno specchio (fig. 6). L'aggiunta di pezzi di ferro nell'inchiostro era raccomandata per diminuire l'acidità, con la conseguenza di un incremento della quantità di solfato ferroso. Talvolta la limatura di ferro veniva spolverizzata sul manoscritto.

Altre cause di acidità sono rappresentate dalla presenza di acido solforico nel solfato ferroso e dall'eccesso di fluidizzante. C'è da considerare inoltre l'evaporazione di una porzione del solvente nel contenitore, la soffice superficie delle carte antiche, l'uso di larghi tratti di penna, la scrittura ravvicinata e su ambedue le facce del foglio e l'assenza di asciugatura per tamponamento, tutti fattori che conducevano ad una notevole concentrazione dell'inchiostro acido su alcune aree del foglio di carta.

I danni maggiori si sono riscontrati su manoscritti del XVI, XVII e XVIII secolo. Tali danni non sono tuttavia imputabili esclusivamente all'acidità dell'inchiostro, ma anche ad altri fattori, non ultimo la qualità della carta.

La carta di produzione anteriore a circa la metà del XVII secolo presentava solitamente un pH neutro, un buon contenuto in carbonato di calcio e magnesio derivante dall'utilizzo di acque di processo dure (ricche di carbonati), dalla calce per la fermentazione degli stracci e dalle ceneri del legno per la loro sbianca. Questo contenuto alcalino ha provveduto in molti casi a tamponare l'acidità dell'inchiostro.

Da allora in poi l'evoluzione del processo tecnologico non ha fornito una parallela evoluzione qualitativa della carta. L'invenzione della stampa determinò un incremento della domanda, che attivò un processo di lavorazione volto a soddisfare essenzialmente il mantenimento di un adeguato livello quantitativo. Il conseguente decadimento della qualità, dovuto non solo alla meccanizzazione del processo produttivo, ma anche alla collatura con colofonia e allume, alla sbianca col cloro degli stracci colorati e all'introduzione della pasta legno, non contribuì certo ad elevare o a mantenere un'efficace barriera all'acidità dell'inchiostro; tale acidità, sommandosi a quella della carta, poté esplicare tutti i suoi effetti deleteri. Si trovano, quindi, nei manoscritti che risalgono a quei secoli danni veramente gravi: l'acidità ha corroso la carta dando origine a fori che provocano il distacco di frammenti di scrittura, quando non si arriva addirittura allo sbriciolamento di interi pezzi.

La pergamena, al contrario della carta, non ha subito solitamente gli effetti distruttivi dell'acidità poiché possiede al suo interno una sufficiente riserva alcalina derivante dal processo di lavorazione della pelle. La pelle, infatti, nello stadio di calcinazione viene immersa in vasche contenenti una soluzione satura di latte di calce ($Ca(OH)_2$). Durante il trattamento una parte dell'idrossido rimane nella pelle e, quindi, nella pergamena sottoforma di carbonato ($CaCO_3$).

Non bisogna dimenticare che le condizioni ambientali ed altri fattori possono essere fonte di danno per gli inchiostri e per i documenti in genere. Vanno citate tra queste cause: la luce, l'umidità e la temperatura (e le loro escursioni), l'inquinamento atmosferico, le dimensioni del pezzo, la consultazione, l'incuria, gli agenti biologici ed entomologici, i restauri impropri.

Come è ben noto anche il locale di deposito e la sua "pulizia", nonché idonee condizioni termoigrometriche e di illuminazione giocano un ruolo fondamentale nella conservazione dei beni archivisti e culturali in genere. La pubblicità di un purificatore dell'aria per le nostre case recità così:

> Fumo, fuliggine, polvere, lanugine, insetti, spore, batteri, inquinanti atmosferici, esalazioni da mobili, esalazioni di prodotti impiegati per la pulizia sono soltanto alcuni dei

contaminati che popolano gli ambienti nei quali trascorriamo l'80-90% della nostra vita»

Eppure noi puliamo piuttosto spesso le nostre abitazioni; si pensi in che percentuale possono essere presenti tutti gli elementi sopracitati in un deposito d'archivio o in una biblioteca.

L'umidità dell'ambiente di conservazione, ad esempio, svolge un ruolo preminente nell'accentuare il danno dovuto all'acidità. Essa, infatti, provoca l'idrolisi del complesso ferro-gallico con liberazione del pericoloso acido solforico e facendo rigonfiare le fibre di cellulosa permette una azione chimica in profondità. È inoltre responsabile dello spandimento e sbiadimento dell'inchiostro, di sgorature e macchie (fig. 7), macchioline di ruggine, nonché favorisce l'incollaggio tra le carte di un volume (fig. 8) e lo sviluppo di funghi e batteri. Le sue escursioni comportano, a causa delle differenti variazioni dimensionali tra inchiostro e supporto, il sollevamento e, talvolta, il distacco di frammenti di scrittura.

L'azione dell'acqua può portare a perdita di porzioni di testo anche di notevoli dimensioni (fig. 9).

Per la voce "restauri impropri" basti citare a titolo di esempio una nota spese dell'aprile-maggio 1813 della Galleria degli Uffizi (Firenze). Risultano acquistati

«acido muriatico ossigenato impiegato per togliere macchie di ruggine da alcune stampe preziose, fogli velini da coprir le stampe, acqua di ragia contro le tarme, amido, soda per togliere le macchie untuose»

Come si vede, sostanze non certo innocue per la carta e gli inchiostri, anche se efficaci per lo scopo per il quale venivano utilizzate (smacchiamento, sbiancamento, pulitura).

Particolare attenzione va posta, inoltre, nell'allestimento di mostre perché se non vengono rispettate particolari cautele che riguardano le condizioni ambientali e di illuminazione, nonché la collocazione dei pezzi esposti, possono attivarsi processi di deterioramento del materiale cartaceo, membranaceo e degli inchiostri. Si pensi ad una esposizione prolungata a fonti di illuminazione ricche di radiazioni ultraviolette, ad una esposizione senza la protezione di un vetro che impedisca il depositarsi di polvere e sporcizia di vario genere, tra cui escrementi di insetti, oppure alla formazione della condensa in vetrine non aerate.

La fabbricazione dell'inchiostro ferrogallotannico rimase per molti secoli a livello artigianale finché, nel 1626, il governo francese concluse un accordo con

il chimico Guyot per standardizzarne la produzione così da garantire l'uniformità della sua composizione e la qualità. Più tardi anche altri governi adottarono l'accordo.

Attorno alla metà del XVII secolo la fabbricazione dell'inchiostro entra in una fase più scientifica con le prime esperienze dell'inglese Robert Boyle, che tentano di spiegare le reazioni che avvengono quando il vetriolo è aggiunto ad infusi di noci di galla.

Circa un secolo più tardi (1763) Levis studiò approfonditamente tali reazioni e propose come materia prima l'estratto del legno di campeggio[9]. Runge nel 1848 scoprì la pratica utilità del legno di campeggio come base per l'inchiostro. L'inchiostro si preparava aggiungendo ad un decotto di legno di campeggio del cromato di potassio ottenendo in tal modo un liquido di un colore nero-violaceo che rimaneva limpido, non lasciava depositi e risultava abbastanza resistente agli agenti atmosferici. Il colore diventava più nero con l'essiccamento e per azione dell'ossigeno dell'aria. Talvolta al posto del sale di cromo si impiegava un sale di ferro (solfato) ottenendosi un liquido di colore variabile dal grigio al nero; in questo caso il prodotto ottenuto era mescolato all'inchiostro ferrogallotannico.

Verso la metà del 1800 il Leonhardi inventò l'inchiostro di alizarina. Esso conteneva il gallotannato ferroso non allo stato di sospensione, ma in soluzione acida per aggiunta di acido acetico, un acido non molto energico e quindi poco dannoso per la carta e i pennini. Essendo in soluzione, l'inchiostro risultava naturalmente più fluido, più scorrevole e di migliore conservabilità. L'acido esercitava, inoltre, una azione protettiva nei riguardi dell'ossidazione operata dall'ossigeno atmosferico che dava la colorazione nera tipica dei sali ferrici. La reazione si compiva solo dopo l'applicazione dell'inchiostro sulla carta per effetto della neutralizzazione dell'acido ad opera delle sostanze alcaline presenti nella carta stessa o dei vapori ammoniacali esistenti nell'atmosfera. L'inchiostro aveva, però, l'inconveniente di possedere un colore debolmente verdastro o brunastro per cui la scrittura era difficilmente leggibile; si usava a tale riguardo aggiungere una sostanza colorante per dare una colorazione immediata. Il Leonhardi utilizzò l'alizarina (da cui il nome dell'inchiostro), una sostanza colorante resistente agli acidi, ad elevato potere tintoriale non dannosa per il colore nero che l'inchiostro andava assumendo col tempo. L'alizarina

---

[9] Il legno di campeggio, che nasce nelle Indie occidentali e nell'America del Sud, fu introdotto in Europa dagli Spagnoli nel 1502. Fa parte dei legni tintori. Sono compresi sotto questo nome alcuni legni, spesso di origine esotica, che possono utilmente essere impiegati nell'industria tintoria. I legni tintori hanno oggi perduto molta importanza dopo lo sviluppo dei coloranti di sintesi e solo alcuni di essi hanno ancora un certo utilizzo (legno di campeggio, legno rosso, legno del Brasile, legno giallo, legno sandalo).

è estratta dalla radice della robbia, una pianta che vegeta in tutto il bacino del Mediterraneo e che era coltivata già prima del X secolo. Attorno ad alcune mummie egizie sono stati rinvenuti indumenti tinti con la robbia.

Va infine ricordato l'uso di aggiungere, talvolta, all'inchiostro ferrogallotannico dei coloranti (nerofumo, indaco[10], alizarina, blu di Prussia[11]) allo scopo di economizzare i costi di produzione e dare un prodotto più scorrevole oltre che di colore piacevole e brillante. Tutti i coloranti aggiunti però non hanno superato il test del tempo (invecchiamento naturale) per cui sono pian piano scomparsi decolorando la scrittura. Possiamo da questo concludere che il colore nero degli inchiostri antichi non è dovuto ad un colorante aggiunto e che gli inchiostri di ferro e galle se preparati con prodotti puri, nella giusta proporzione e se l'acidità è stata in qualche modo tamponata presentano una buona stabilità e solidità alla luce. Sono a noi pervenuti, infatti, dai secoli passati documenti con inchiostro di un nero così profondo da sembrare stilati di recente. A conferma di ciò basti pensare che gli inchiostri ferrogallotannici sono tuttora impiegati per penne stilografiche, solitamente uniti a coloranti sintetici, sotto il nome di "blue-black permanent ink".

DANIELE RUGGIERO

[10] È contenuto in numerose piante del genere Indigofera (Asia, America) e nella Isatis tinctoria (Europa). Il principio colorante viene estratto per fermentazione ponendo le piante fresche a macerare con acqua e lasciando che gli enzimi presenti agiscano. Ne risulta una soluzione giallo-verdognola dalla quale, per ossidazione con l'aria, precipita l'indaco azzurro sottoforma di fiocchi. Come colore aggiunto venne impiegato a partire dal 1700, mentre l'alizarina fu aggiunta solo attorno alla metà del 1800.

[11] Detto anche blu di Berlino, fu scoperto nel 1710 da Diesbach, un produttore di colori di Berlino. Chimicamente è il ferrocianuro ferrico. Si lega bene alla cellulosa, ma viene decolorato istantaneamente per azione degli alcali.

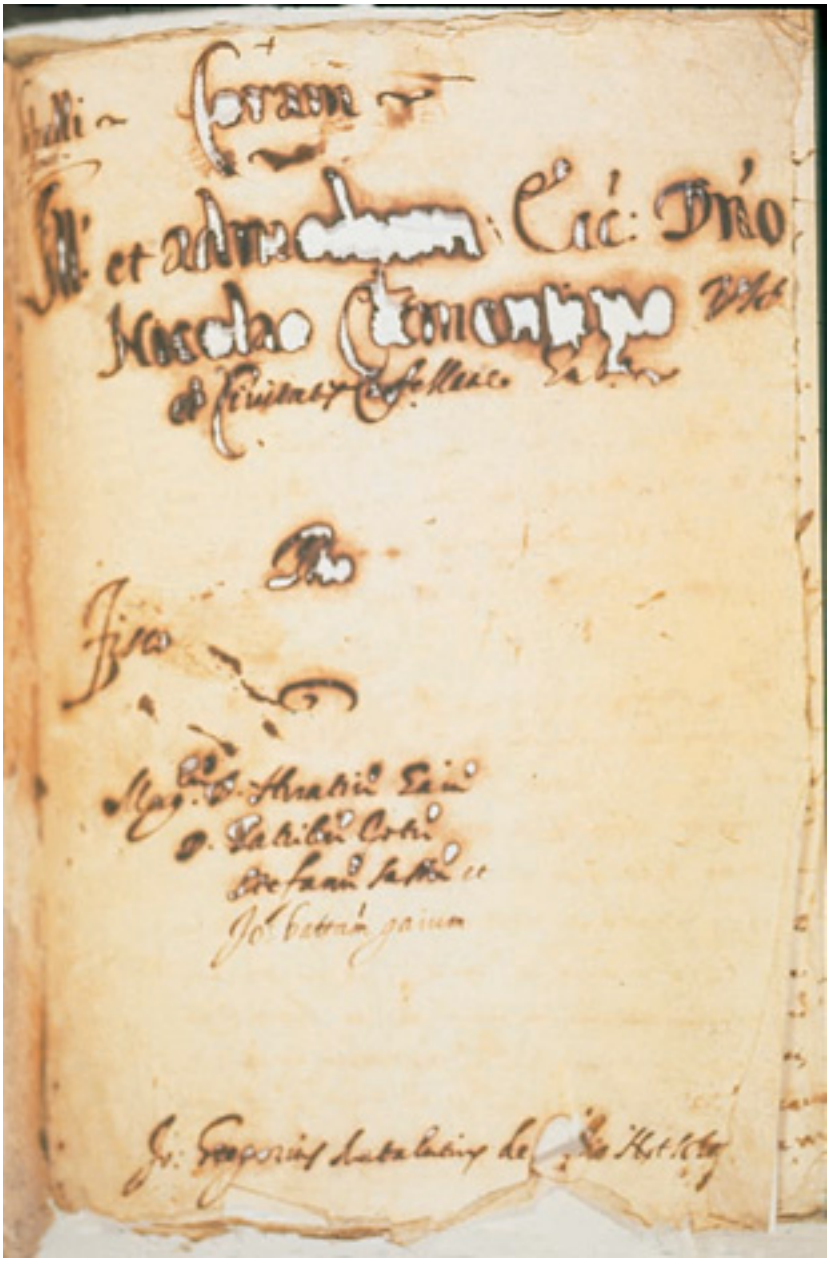
BIBLIOGRAFIA

M. JAMETEL, *L'encre de Chine, son histoire et sa fabrication d'après des documents chinois*, traduzione del libro di Chen-Ki-Souen, Parigi, Ernest Leroux editore, 1882, p. X.
D.N. CARVALHO, *Forty Centuries of Ink or a Chronological Narrative Concerning Ink and its Background*; New York, The Bank Law Publishing Co., 1904.
A. GALLO, *Liquidi scrittori*, in *Il libro*, Roma, Tumminelli-Studium Urbis, 1946, pp. 71-81.
H. GARNETT, *Tutto su ... l'archeologia. Il passato ritrovato*, Milano, Arnoldo Mondadori, 1965, pp. 182-219.
W.J. BARROW, *Inks*, in *Manuscripts and Documents. Their Deterioration and Restoration*, Charlottesville, University Press of Virginia, 1972, pp. 8-23.
M. DE PAS-F. FLIEDER, *Historique et ètude de la composition des encres noires manuscrites*, in *Conservation of Paintings and the Graphic Arts*, London, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1972, pp. 943-951.
VILLAVECCHIA-EIGENMANN, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, a cura di G. EIGENMANN E I. UBALDINI, Milano, Hoepli, voll. 7, 1973.
F. FLIEDER-R. BARROSO-C. ORUEZABAL, *Analyse des tannins hydrolisables susceptibles d'entrer dans la composition des encres ferro-galliques*, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 4ème réunion triennale*, Venise 1975.
M. DE PAS, *Etat des travaux effectues sur l'analyse des constituants des encres noires manuscrites par deux techniques: chromatographie sur couche mince et électrophorèse*, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 4ème réunion triennale*, Venise 1975.
N. RAVANEL, *Da due disegni di Andrea Comodi, una indagine sulle caratteristiche tecniche e sul problema conservativo delle carte e degli inchiostri nella grafica dei secoli XVI e XVII*, Firenze, Opificio delle pietre dure e laboratori di restauro, 1980.
O. SIGNORINI PAOLINI, *Gli inchiostri*, in *Restauro e conservazione delle opere d'arte su carta*, Firenze, Olschki, 1981, pp. 49-57.
M. DARBOUR-S. BONASSIES-F. FLIEDER, *Les encres métallogalliques: étude de la dégradation de l'acide gallique et analyse du complexe ferrogallique*, *Comité pour la conservation del l'ICOM, 6ème réunion triennale*, Ottawa 1981.
F. FLIEDER, *L'analyse et la révélation chimique des encres métallo-galliques*, in «Restaurator» vol. 5, n. 1-2, 1981-82, pp. 57-63.
M. HEY, *The Deacidification and Stabilisation on Irongall Inks*, in «Restaurator» vol. 5, n. 1-2, 1981-82, pp. 24-44.
R. VAN GULIK-P.KERSTEN, *A Closer Look at Iron Gall Ink Burn*, in «Restaurator» vol. 15, n. 3, 1994, pp. 173-178.
J.G. NEEVEL, *Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Irongall Inks*, in «Restaurator» vol. 16, n. 3, 1995, pp. 143-160.
J. BLETON-C. COUPRY-J. SANSOULET, *Approche d'étude des encres anciennes*, in «Studies in Conservation» n. 41, 1996, pp. 76-94.

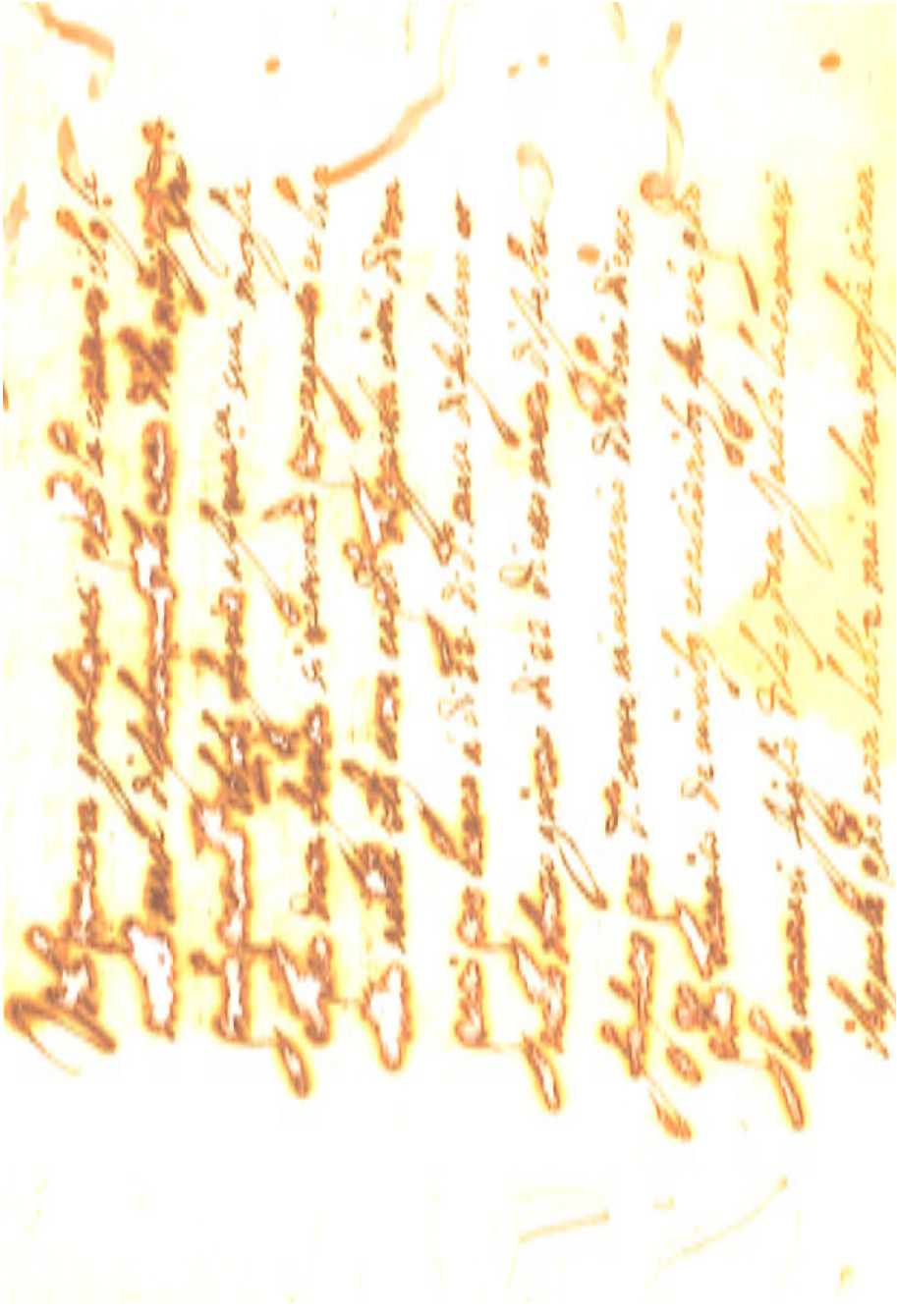
J.G. NEEVEL-B. REISZLAND, *The Ink Corrosion Project at NICH - A Review*, in «Abbey Newsletter», vol. 21, 1997, pp. 88-92.
B. REISSLAND, *Ink Corrosion: Aqueous and Non-Aqueous Treatment of Paper Objects – State of the Art*, in «Restaurator», vol. 20, n. 3, 1999, pp. 167-180.
M. CARME SISTACH-J.M. GIBERT-R. AREAL, *Ageing of Laboratory Irongall Inks Studied by Reflectance Spectrometry*, in «Restaurator», n. 20, 1999, pp. 151-166.
J.G. NEEVEL-T.J. CORNELIS MENSCH, *The behaviour of iron and sulphuric acid during iron-gall ink corrosion*, *14th Triennal Meeting of ICOM, Lione 29 agosto - 3 settembre 1999*, vol. 2, pp. 528-533.
G. DATORINO, *La fabbricazione degli inchiostri per scrivere e per marcare*, Torino, Lavagnolo, s.d.



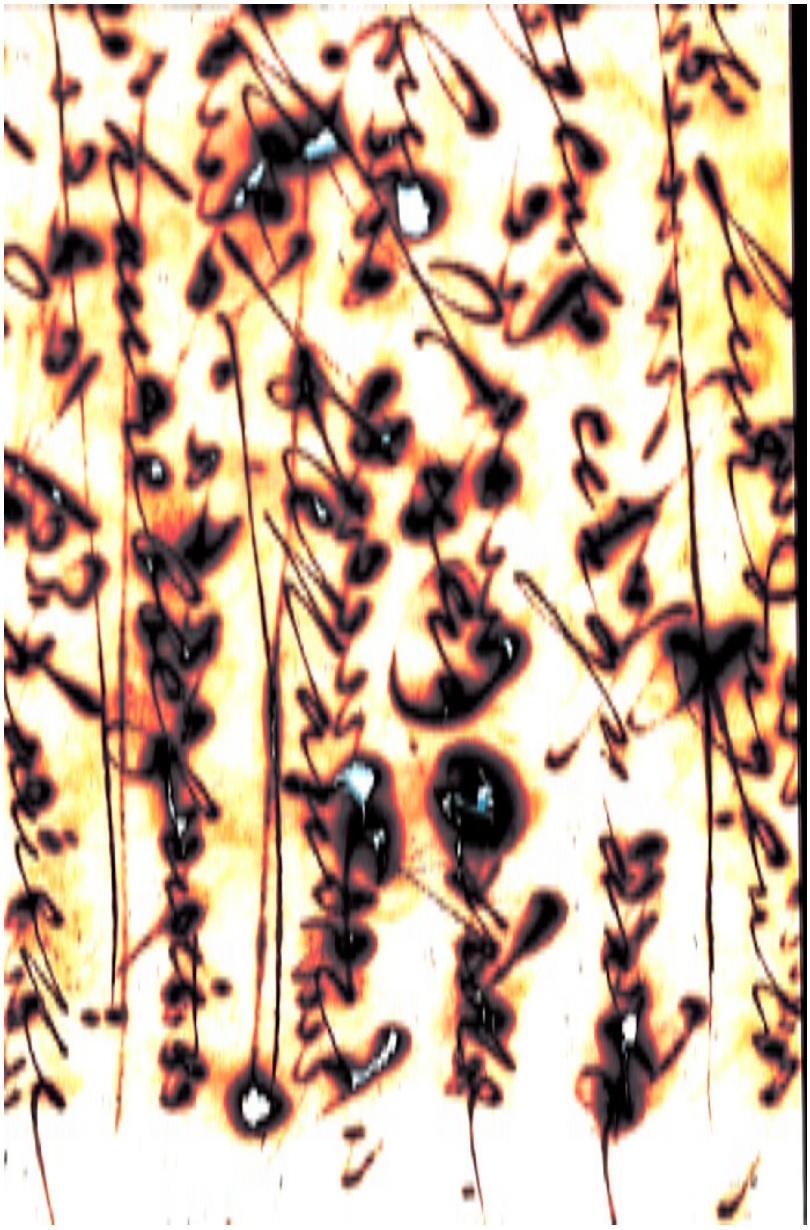
1. Noci di galla (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo).



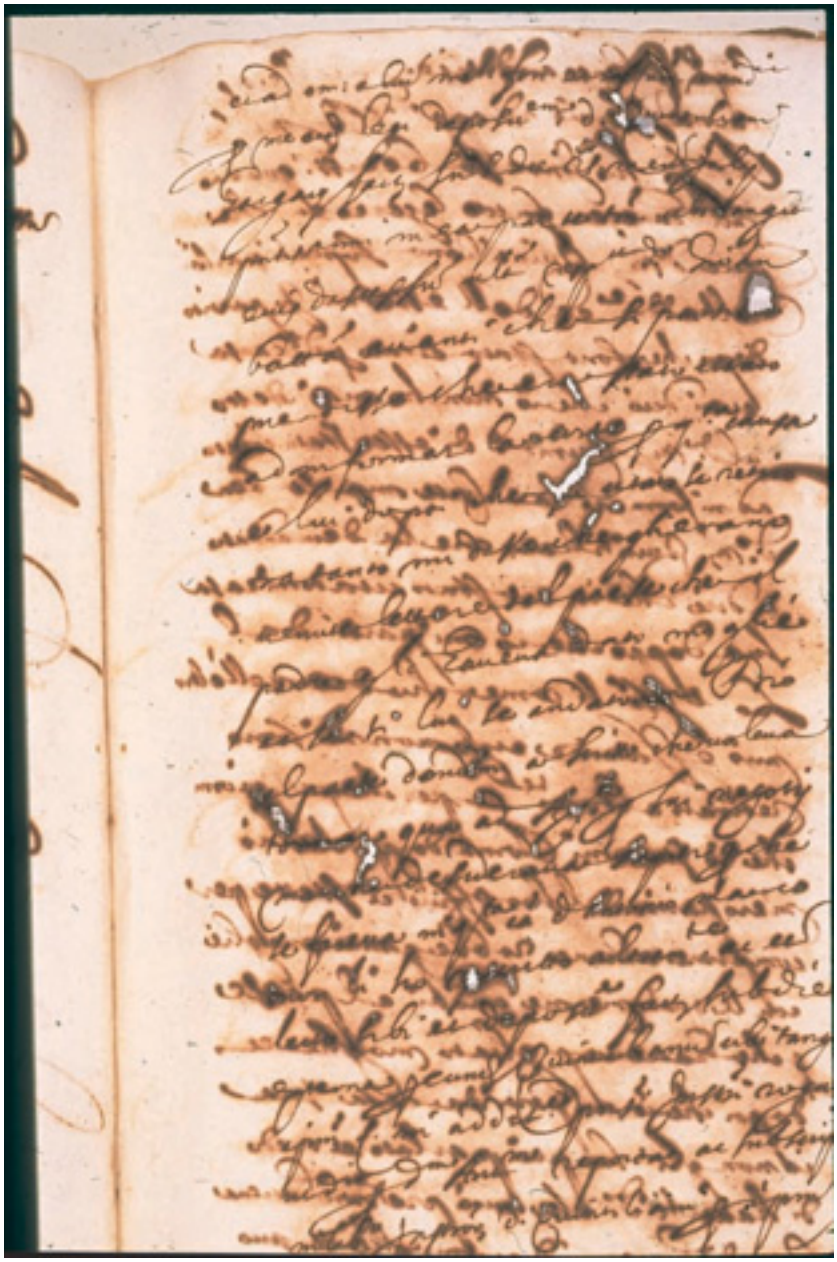
2. Manoscritto perforato da acidità dell'inchiostro (foto di M. Castellani).



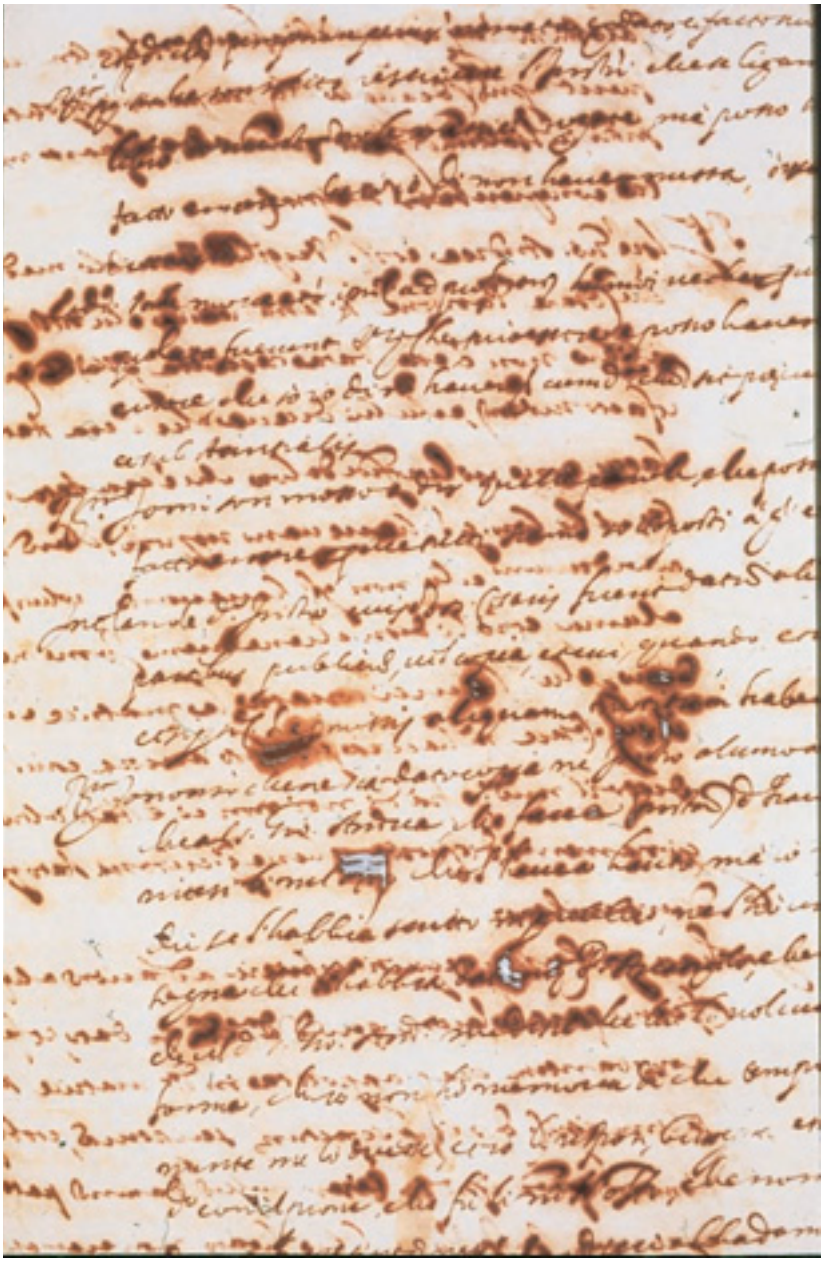
3. Manoscritto perforato da acidità dell'inchiostro (foto di M. Castellani).



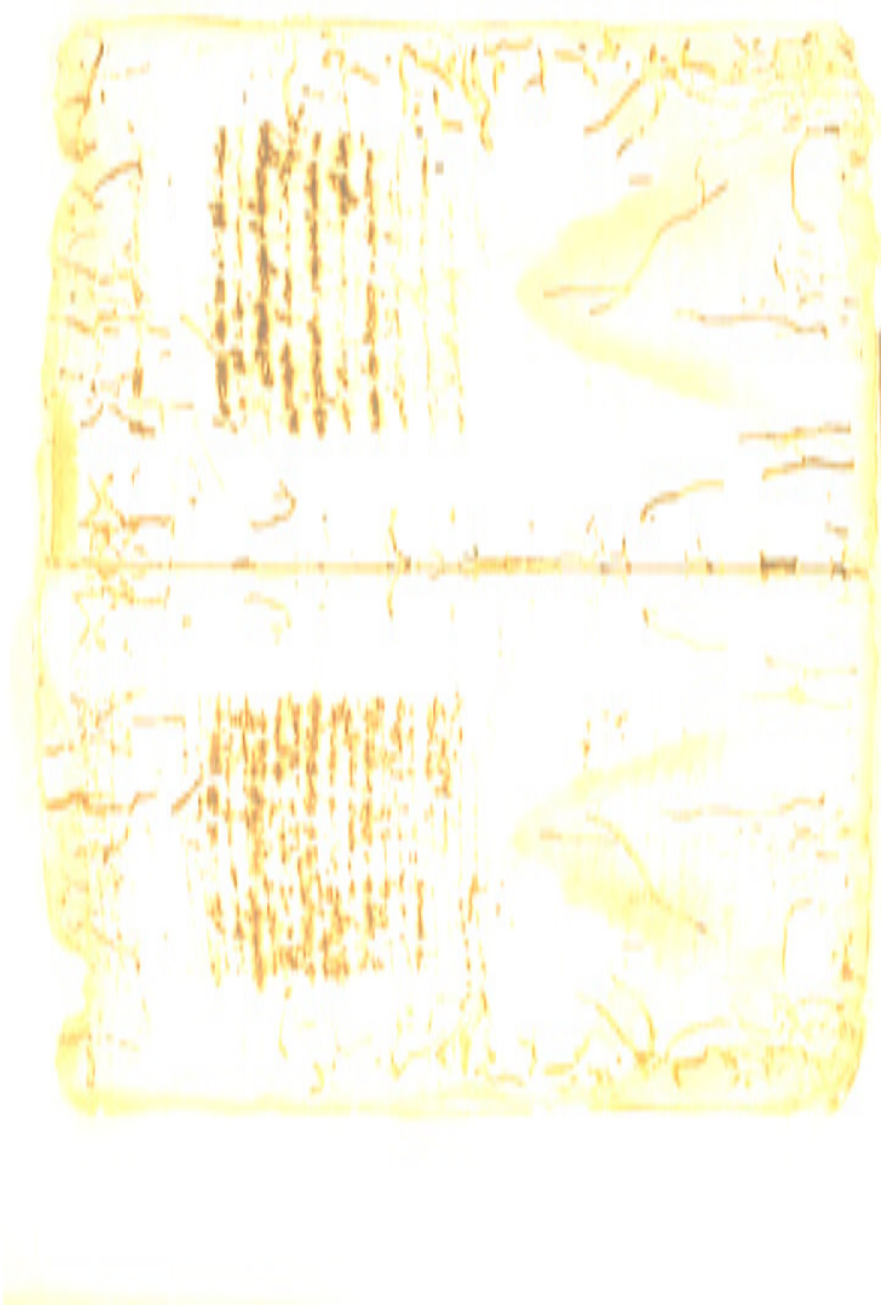
4. Alonatura, imbrunimento della carta (foto di M. Castellani).



5. Alonatura, imbrunimento della carta (foto di M. Castellani).



6. Alonatura, imbrunimento della carta (foto di M. Castellani).



7. Macchie per effetto dell'umidità (foto di D. Ruggiero).



8. Incollaggio tra le carte di un volume (foto di D. Ruggiero).



9. Perdita di porzioni di testo per azione dell'acqua (foto di D. Ruggiero).

GLI INCHIOSTRI MODERNI PER SCRIVERE

Nella formulazione degli inchiostri da scrivere e da stampa moderni i coloranti sintetici costituiscono le sostanze coloranti solitamente utilizzate.

I coloranti sono sostanze intensamente colorate impiegate per colorare diversi substrati come carta, pelle, capelli, cibi, cosmetici, cere, grassi, prodotti petroliferi, materie plastiche e tessili. Essi sono trattenuti nel substrato secondo vari meccanismi: adsorbimento fisico, formazione di complessi con sali o metalli, soluzione, formazione di legami covalenti, ecc. Il metodo di applicazione del colorante al substrato varia ampiamente in funzione del substrato stesso e della classe cui appartiene il colorante.

Le proprietà ottiche dei coloranti sono determinate dalle transizioni elettroniche fra i vari orbitali molecolari che inducono la molecola del colorante ad assorbire parzialmente la radiazione bianca incidente. La sostanza appare colorata ed il colore è determinato dalla miscela delle radiazioni riflesse in cui mancano, ovviamente, quelle radiazioni che sono state assorbite. Per esempio se la sostanza assorbe la radiazione rossa apparirà colorata in blu-verde che rappresenta il colore risultante dalla miscela delle radiazioni riflesse. In particolare la tinta[1] è determinata dalle differenze di energia fra gli orbitali molecolari interessati alle transizioni elettroniche (Riquadro n. 1), la saturazione[2] dalla probabilità delle transizioni elettroniche e dall'ammontare di colorante presente e la brillantezza[3] dalla ampiezza della banda di lunghezze d'onda assorbite dalla molecola del colorante (una banda di assorbimento più stretta comporta un colore più brillante). L'energia, la probabilità e la distribuzione

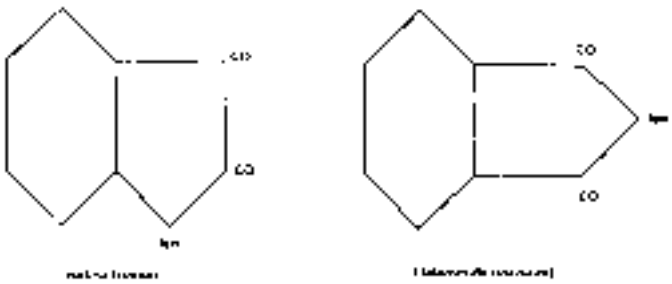
---

[1] La tinta o tono cromatico corrisponde alla sensazione cromatica prodotta da un colore, cioè alla proprietà di apparire ad esempio come rosso, giallo o blu. Dipende unicamente dalla lunghezza d'onda.

[2] La saturazione o purezza è la proprietà per la quale un colore può risultare più o meno intenso, oppure più o meno spento (sbiadito). Un azzurro è più saturo di un celeste. I colori dello spettro hanno saturazione massima, mentre il bianco perfetto ha saturazione nulla; se si mescola un colore dello spettro con quantità crescenti di un colore neutro (bianco, grigio, nero), la sua saturazione diminuisce progressivamente.

[3] La brillantezza o luminosità è la proprietà per la quale un colore appare più o meno vivido. Si parla nel gergo comune di colori chiari o scuri. Nel caso di una superficie colorata illuminata, se si scherma una parte della superficie in modo che essa rimanga in ombra, la parte illuminata e quella in ombra presentano due colori diversi; siccome la superficie è rimasta la stessa è cambiata solamente la sua luminosità. La luminosità è quindi direttamente proporzionale alla quantità di luce riflessa dalla superficie.

delle transizioni elettroniche e quindi, in definitiva il colore, dipendono principalmente dalla architettura della molecola. Ciò significa dipendenza non solo dalla composizione e dai raggruppamenti atomici presenti, ma anche dalla loro disposizione (fig. 1). Quest'ultima determina, inoltre, la tendenza a colorare specifici substrati e la solidità della colorazione ottenuta.



1. Molecole dell'isatina e della ftalammide

Riquadro n. 1: Modello atomico

Il modello di Rutherford rappresentava l'atomo come costituito da:

- un nucleo centrale nel quale risiede la quasi totalità della massa dell'atomo e nel quale sono presenti cariche elementari positive (protoni) in numero costante per ogni specie atomica
- cariche elementari negative (elettroni) che ruotano attorno al nucleo e sono in numero pari a quello dei protoni.

Il sistema atomo è perciò nel suo complesso elettricamente neutro.

Tale modello, che considera gli elettroni ruotanti attorno al nucleo, è un modello dinamico e non potrebbe essere altrimenti perché un sistema di cariche ferme non sarebbe in equilibrio a causa della attrazione tra cariche elettriche di segno opposto. Ma il modello dinamico era in disaccordo con la teoria elettromagnetica classica la quale prevedeva che quando un elettrone si muove nell'atomo debba irradiare energia sotto forma di onde elettromagnetiche. Ciò era in contrasto con la stabilità degli atomi; infatti se l'elettrone avesse emesso onde elettromagnetiche durante il suo moto, la sua energia sarebbe progressivamente diminuita il che lo avrebbe portato in breve tempo a cadere sul nucleo secondo un percorso a spirale.

Fu Bohr che nel 1913 fornì al modello atomico di Rutherford le basi teoriche che gli mancavano. Bohr ipotizzò, in contrasto con la teoria elettromagnetica classica, che esi-

stessero alcuni stati, fra gli infiniti possibili, nei quali l'elettrone potesse muoversi senza emettere energia, stati che chiamò appunto stazionari. Bohr stabilì che la condizione affinché un elettrone muovendosi su un orbita non emettesse energia, ossia fosse in uno stato stazionario, era che il valore del suo momento angolare (massa dell'elettrone x raggio dell'orbita x velocità) fosse un multiplo intero di $h/2\pi$, dove h rappresenta la costante di Planck e vale $6{,}625\ 10^{-27}$ erg ·sec. Ciò equivale a quantizzare le orbite possibili; ad ogni orbita corrisponde un definito valore dell'energia dell'elettrone che la percorre, anch'essa quantizzata, cioè che può assumere valori soltanto discontinui.

Sulla base di tale teoria, se si fornisce energia all'elettrone che si trova ad esempio in uno stato stazionario essa sarà assorbita solo se ha un valore tale da permettergli di saltare ad uno stadio successivo. L'elettrone quindi assorbe il quanto di energia, si eccita e passa dallo stato stazionario ad un altro a maggior contenuto energetico. L'elettrone tende poi a tornare spontaneamente nello stato di minore energia riemettendo sotto forma di radiazione l'energia che aveva assorbito nell'eccitazione. Ci vuole sempre energia per forzare qualcosa a destabilizzarsi, ma la stabilizzazione avviene spontaneamente.

Sulla base della relazione di Planck ed Einstein

$$E = h \cdot \nu$$

la quale stabilisce che ad ogni quanto di energia E è associata una radiazione di frequenza ν[4], l'elettrone assorbe prima e riemette poi energia sotto forma di radiazione di determinata frequenza (lunghezza d'onda). La luce bianca, che contiene tutte le lunghezze d'onda della regione visibile dello spettro, colpendo un substrato colorato subirà perciò un assorbimento selettivo. Il colore sarà dato dall'insieme delle lunghezze d'onda della luce bianca non assorbite e perciò riflesse nel caso di un corpo opaco o trasmesse nel caso di un corpo trasparente.

I coloranti naturali (animali e soprattutto vegetali), largamente utilizzati nel passato, sono stati oramai sostituiti dai coloranti sintetici.

Le nuove sostanze coloranti ottenute per via sintetica hanno fatto la loro apparizione nel corso del XVIII secolo. Presupposto indispensabile per una sistematica attività di ricerca nel campo delle materie coloranti era sia l'approfondimento delle conoscenze sui processi chimico-fisici coinvolti nelle tecniche di tintura, che una migliore conoscenza dei composti organici. Già nel 1700 il primo problema era stato affrontato da alcuni studiosi che tentavano di interpretare il procedimento chimico-fisico in base al quale il colorante riusciva a fissarsi alla fibra. Il problema era di difficile soluzione tanto che ancora oggi non si può formulare un'unica teoria sul fenomeno tintoriale, perché troppe

---

[4] La frequenza rappresenta il numero di cicli nell'unità di tempo (sec^{-1}) ed è legata alla lunghezza d'onda dalla relazione $\lambda = c/\nu$, dove c rappresenta la velocità di propagazione della luce pari a 3×10^{10} cm/sec.

sono le differenze tra fibre e coloranti e la loro varietà. Possono solamente formularsi delle teorie, ognuna con una sua validità, che si completano a vicenda.

Verso la fine del 1700 fanno la loro comparsa i primi coloranti sintetici, come l'acido purpureo nel 1776, ma ancora si procedeva a tentoni e i coloranti venivano scoperti casualmente perché due tappe fondamentali erano ancora da raggiungere: il superamento del pregiudizio che l'unica fonte di sostanze organiche fossero gli organismi viventi, ossia che non potesse esistere la possibilità di ottenere in laboratorio (per via sintetica) le infinite combinazioni di atomi che danno luogo in natura alle più svariate sostanze organiche nelle quali il carbonio rappresenta l'atomo basilare[5] e la possibilità di schematizzare la composizione di dette sostanze per poterne studiare, teoricamente, prima che praticamente i comportamenti.

La prima tappa venne raggiunta dal tedesco Woler, che nel 1828 ottenne sinteticamente l'urea e dal chimico, sempre tedesco, W. von Hofman, che scoprì che dal catrame era possibile ricavare sostanze organiche. Dalla distillazione del carbon fossile, infatti, si ottiene come residuo il carbon coke e in testa alla colonna di distillazione dei prodotti gassosi come il gas illuminante. Per raffreddamento di questi gas si ottengono varie sostanze tra cui l'ammoniaca e il catrame di carbon fossile. Quest'ultimo è anche un sottoprodotto dell'industria dell'acciaio che utilizza il carbon coke come combustibile. Dalla distillazione frazionata del catrame di carbon fossile si ottengono diversi composti aromatici (benzene, toluene, xilene, fenoli, antracene, naftalina, pirene, piridina, carbazolo, cresolo) e come residuo oli di catrame, pece e asfalto di carbon fossile. Il benzene trattato con una miscela di acido solforico e nitrico dà, dopo raffreddamento, il nitrobenzene che fatto reagire con ferro e acido cloridrico diluito dà luogo all'anilina. Quest'ultima è un'ammina[6] aromatica, che si pre-

---

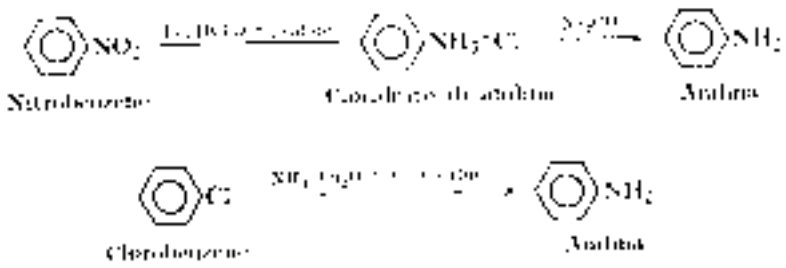
[5] A tale proposito si riportano alcune affermazioni di Norman Horowitz, professore di biologia al California Institute of Technology, riprese dal libro di Giancarlo Bernardi *La vita extraterrestre*, Newton & Compton, 1997 "... Tutto il nostro bagaglio genetico è costituito dalle informazioni che la nostra specie ha acquisito nel corso di centinaia di migliaia di anni di evoluzione. I risultati di queste esperienze sono codificati nei nostri geni, che ci dicono come dobbiamo vivere. Senza queste informazioni, non potremmo sopravvivere.

L'essenza della vita consiste nell'accedere a queste grandi quantità di informazioni, di essere in grado di replicarle e di trasmetterle alle generazioni successive. Tutto ciò richiede molecole complesse, e quindi la vita non può essere basata che su un atomo che sia in grado di creare molecole molto grandi e molto complicate, e allo stesso tempo molto stabili.

Se si considerano gli atomi disponibili, il carbonio è l'unica scelta possibile per questa funzione."

[6] Le ammine derivano dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno della molecola dell'ammoniaca NH_3 con radicali organici, uguali o diversi fra loro. Se è sostituito un solo atomo di idrogeno, le ammine si chiamano primarie, secondarie se sono sostituiti due atomi, terziarie se tutti e tre.

senta sotto forma di liquido oleoso, dalla quale è possibile ottenere, tramite particolari trattamenti, coloranti sintetici (fig. 2).



2. Sintesi dell'anilina a partire dal nitrobenzene (vedi: R. T. MORRISON, R. N. BOYD, *Chimica organica*, Milano, Ambrosiana, 1970)

Nel 1856 Perkin scoprì casualmente la mauveina facendo reagire l'acido cromico sulla anilina grezza in soluzione acquosa calda. Questa sostanza presentava una elevata affinità verso le fibre della seta che venivano tinte in rosso porpora con una vivacità di colore e solidità superiore a quella offerta dai coloranti naturali.

Nel 1859 il chimico francese Verguin ottenne la fucsina riscaldando l'anilina a temperatura elevata con cloruro di mercurio o di stagno. Questo colorante rosso magenta venne subito applicato nella tintura delle stoffe su scala industriale.

Dalla fenilazione dell'anilina i francesi Girard e De Laire ottennero, l'anno successivo, il blu di anilina o rosanilina.

Nel 1862 Nicholson ottenne il blu solubile o blu alcalino.

Nel frattempo proseguivano gli studi di chimica organica. Nel 1865 il tedesco Kekulè von Stradonitz formulò l'anello aromatico del benzene con i sei atomi di carbonio disposti ai vertici di un esagono e legati tra loro alternativamente con tre legami semplici e tre doppi. La formula così descritta permetteva di spiegare il comportamento del benzene e la possibilità di ottenere derivati sostituendo in tutto o in parte i sei atomi di idrogeno legati al nucleo benzenico, atomi fra loro chimicamente equivalenti.

Il progresso della chimica fu fondamentale per lo studio dell'alizarina, il principio colorante estratto dalla radice della robbia, una pianta che vegeta in Asia Minore e nei paesi del bacino del Mediterraneo compresa l'Italia meridionale, e da secoli impiegato nelle tinture rosse. Nel 1868, infatti, Graebe e Liebermann

riuscirono a formulare la struttura dell'alizarina e a riprodurla sinteticamente sfruttando ancora il catrame di carbon fossile.

Nel 1880 venne prodotto sinteticamente l'indaco[7].

Nell'ultimo ventennio del XIX secolo si risolse anche il secolare problema dei coloranti rossi per la tintura del cotone. Il cotone e le altre fibre vegetali sono costituite da cellulosa e presentano carattere neutro (al contrario della lana e della seta che, essendo costituite da proteine, contengono gruppi acidi e basici per cui possono essere tinte con coloranti che contengono anch'essi nella loro molecola gruppi acidi o basici). Poiché i nuovi coloranti sintetici erano tutti acidi non era possibile tingere con essi in maniera stabile le fibre cellulosiche per cui ancora si impiegavano coloranti naturali come il rosso dei fiori di cartamo[8], il rosso arancio della Bixa Orellana[9] e il rosso-turco realizzato con rosso di robbia[10] e mordenti a base di sostanze grasse e allume. Nel 1884 il chimico tedesco Bottiger ottenne il rosso congo, un colorante azoico capace di tingere direttamente il cotone senza mordenzatura[11].

---

[7] L'indaco naturale è contenuto in numerose piante del genere indigofera (Asia, America) e nella isatis tinctoria (Europa). Dalle piante il principio colorante (indigotina) viene estratto per fermentazione, cioè ponendo le piante fresche a macerare con acqua lasciando che gli enzimi presenti agiscano. Ne risulta una soluzione giallo-verdognola, dalla quale, per ossidazione con aria, precipita l'indigotina o indaco azzurro sotto forma di fiocchi, che vengono poi lavati, pressati ed essiccati. Le proprietà tintoriali dell'indaco naturale non sono mai costanti ed identiche come quelle del prodotto sintetico per via delle varie impurezze colorate.

[8] Il cartamo è una pianta erbacea della famiglia composte tubuliflore: dai suoi fiori si estrae la materia colorante.

[9] La Bixa Orellana è un piccolo alberello della famiglia delle bixacee, originario delle zone tropicali dell'America centro-meridionale, che dà un frutto rosso; anche i semi sono di colore rosso ed il colorante è estratto dalla polpa carnosa, simile a cera, che li circonda. Triturando tali semi, impastandoli con acqua e lasciandoli fermentare per circa 15 giorni, si ottiene un liquido denso che, setacciato ed ispessito per evaporazione, può essere usato come colorante per fibre animali e vegetali. Era usato dalle popolazioni indigene d'America (ed ancora lo è in molte tribù) e compare nei tessuti europei nel XVI-XVII secolo.

[10] La robbia è una pianta erbacea appartenente alle famiglia delle rubiacee diffusa in Palestina, Egitto, Persia e India. Anche nell'America Meridionale si trovano piante della famiglia delle Rubiacee che vengono usate dalle popolazioni indigene per estrarre il colorante rosso. Il principio colorante (alizarina e porporina) viene estratto dalle radici ed ha la proprietà di formare lacche di diverso colore a seconda del metallo con cui si combina.

In tintura la robbia ha trovato un largo impiego; il colorante rosso, solubile in acqua, era applicato con mordenti (allume, idrossido di alluminio) sulle fibre animali. Per tingere le fibre cellulosiche (lino e cotone) occorreva seguire un procedimento più complesso e conosciuto solo in Oriente fino al XVIII secolo.

[11] Col termine "mordenzatura" si intende il trattamento di un tessuto o di materiali similari con una sostanza capace di fissare i coloranti.

In questo periodo vennero sintetizzati anche nuovi blu tra cui il blu di metilene, il blu di alizarina e il blu Vittoria.

Nel 1909 P. Friedlander studiando i derivati dell'indaco, scoprì che il 6,6 dibromoindaco era identico alla porpora utilizzata nell'antichità.

Nel 1933 Reginald Linstead descrisse una nuova classe di composti organici da lui definiti ftalocianine. Nel 1935 l'Imperial Chemical Industries diede inizio alla manifattura della ftalocianina di rame, che venne immessa sul mercato con il nome di Monastral Fast Blu BS. Le ftalocianine coprono una ristretta gamma di toni che va dal blu al verde, ma presentano eccellenti doti di stabilità, brillantezza e solidità assieme ad un non elevato potere tintoriale. Una varietà di combinazioni permetteva di applicare tali coloranti a tutte le fibre tessili vegetali e sintetiche; potevano essere tinte persino le fibre di acetato la cui natura idrofobica impediva l'impiego degli usuali procedimenti tintori.

A partire dalle fine della seconda guerra mondiale, il petrolio, tramite il processo di reforming catalico dei suoi distillati [12], ha sostituito il catrame di carbon fossile come fonte primaria per l'industria dei coloranti.

Circa 8.000 coloranti sintetici hanno oggi raggiunto una importanza a livello commerciale.

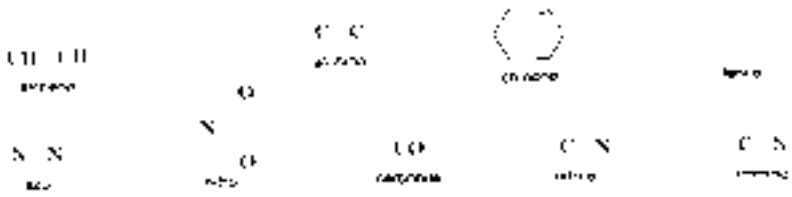
Le molecole costituenti i coloranti sono piuttosto complesse e risultano derivate da semplici sostanze di base (chiamate coloranti intermedi) per mezzo di una varietà di reazioni chimiche. I coloranti intermedi sono essenzialmente ottenuti partendo da idrocarburi aromatici attraverso una serie di reazioni che si possono considerare i procedimenti fondamentali della sintesi organica. Le sostanze coloranti presentano, in pratica, alcuni atomi di idrogeno degli idrocarburi aromatici sostituiti (*Riquadro* n. 2) da due specie di gruppi funzionali: gruppi cromofori e auxocromi.

I gruppi cromofori (il nome deriva da due parole greche che significano "apportatori di colore") sono funzioni organiche che possiedono doppi e tripli legami tra atomi di carbonio, azoto, zolfo e ossigeno. L'assorbimento selettivo della luce da parte di una sostanza è, infatti, sempre legato ad uno stato di insaturazione della sostanza stessa indotta nella molecola dalla presenza di doppi e tripli legami, cioè in essa sono contenuti elettroni p facilmente eccitabili e mobili, capaci di assorbire la radiazione luminosa grazie a salti elettronici (*Riquadro* n. 3). Sono gruppi cromofori i radicali alchene, alchi-

---

[12] Il reforming catalico è impiegato, ad esempio, per la conversione catalitica della nafta in prodotti più volatili a più alto numero di ottano; rappresenta l'effetto totale di numerose e simultanee reazioni come il cracking, la polimerizzazione, la deidrogenazione e l'isomerizzazione. Nel processo vengono prodotti numerosi composti aromatici.

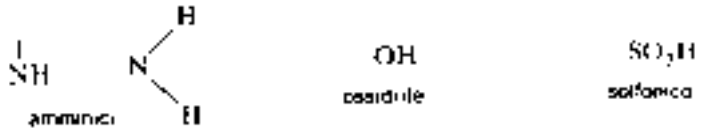
no, fenil, chinone e le funzioni carbonile, azo, nitrile, tionile, nitro e immino (fig. 3).



3. Gruppi cromofori

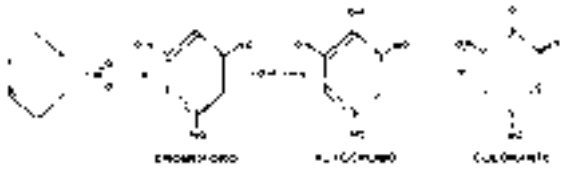
Le molecole che contengono i gruppi cromofori sono dette cromogene e sono in genere debolmente colorate. L'intensificazione del colore si ottiene grazie all'aggiunta di molecole semplici con elettroni non legati, che vengono chiamate auxocromi.

I gruppi auxocromi (il nome deriva da due parole greche che significano "aiuto al colore") danno origine a una struttura ionica che accentua l'azione cromatica dei cromofori, nonché comunica alle sostanze la capacità di fissarsi ai substrati, cioè rende colorante la sostanza colorata. Sono gruppi auxocromi i gruppi amminici, ossidrile, solfonico (fig. 4).



4. Gruppi auxocromi

Vediamo come esempio la sequenza di formazione dell'acido picrico, un semplice colorante che si ottiene partendo dal benzene con l'introduzione di un gruppo cromoforo e di uno auxocromo (fig. 5).



5. Sequenza di formazione di un semplice colorante (acido picrico) (vedi: C. QUAGLIERINI, *Manuale di merceologia tessile*, Bologna, Zanichelli, 1989)

Riquadro n. 2: Struttura del benzene

Nel 1865 Kekulè von Stradonitz attribuì al benzene, di formula bruta C_6H_6, la formula di struttura ad esagono contenente una sequenza di legami semplici e doppi alternati (fig. 6).



6. Formula di struttura del benzene secondo Kekulè

Numerose sono state da allora le ricerche per definire una formula di struttura che fosse in accordo con le proprietà chimiche di questa sostanza e col fatto che i sei atomi di carbonio del benzene sono equivalenti fra loro.

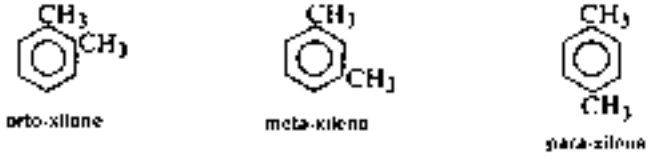
La formula attualmente accettata considera che non tutti gli elettroni partecipanti al legame sono stabilmente impegnati in posizioni definite; alcuni di essi (sestetto aromatico) possono essere considerati comuni a tutti gli atomi della molecola. Gli elettroni sono delocalizzati in due nubi di carica negativa, una al di sotto ed una al di sopra del piano della molecola. La delocalizzazione degli orbitali rafforza i legami tra gli atomi di carbonio e li rende tutti assolutamente equivalenti (fig. 7).



7. Struttura del benzene ad elettroni delocalizzati, attualmente accettata

È importante notare che se nella molecola del benzene si sostituisce un atomo di idrogeno con un altro atomo o gruppo atomico viene a cessare l'equivalenza degli altri cinque atomi di carbonio, perché la distribuzione della carica elettrica delocalizzata non è più simmetrica; pertanto sostituendo ad uno o più atomi di idrogeno di un anello aromatico opportuni gruppi, è possibile rendere più o meno reattivi determinati altri atomi di carbonio dell'anello e ciò ha grande importanza in quelle sintesi organiche.

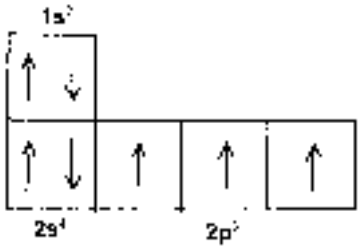
Se in un anello benzenico due atomi H sono stati sostituiti da due atomi o gruppi atomici uguali fra loro o diversi, la posizione reciproca di questi viene indicata con i prefissi orto (posizione adiacente), para (posizione opposta), meta (posizione intermedia tra le due precedenti) (fig. 8).



8. Orto, meta e para-xilene

Riquadro n. 3: Legami multipli

Per descrivere i legami multipli riferiamoci alla molecola dell'azoto. L'azoto ha numero atomico pari a 7 (7 protoni e 7 elettroni); ad ogni atomo compete la struttura elettronica [13] fondamentale $1s^2$, $2s^2$, $2p^3$ rappresentata in fig. 9.



9. Struttura elettronica dell'atomo di azoto

---

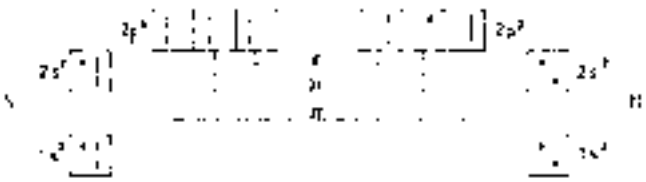
[13] Dal libro *Fondamenti di chimica* di Paolo Silvestroni: «Ciascun elettrone di un atomo è caratterizzato da quattro numeri quantici n, l , m, m_s. i cui valori sono legati tra loro dalle relazioni:
n = 1, 2, 3, ...
l = 0, 1, 2, ...(n-1)
m = 0, ± 1, ±2, ... ± l
m_s = ± 1/2.

Il valore del numero quantico principale n definisce essenzialmente l'energia dell'orbitale, quello del numero quantico azimutale l ne definisce la forma (orbitali s, p, d) e quello del numero quantico magnetico m l'orientamento; pertanto ogni orbitale è definito da tre numeri quantici.

Poiché, per il principio di Pauli, in un atomo non possono esistere elettroni con i quattro numeri quantici uguali, ne consegue che su un orbitale possono esistere non più di due elettroni, che differiscono per il numero quantico di spin m_s. che tiene conto della rotazione dell'elettrone su se stesso e presenta due soli valori a seconda del verso di rotazione»

Come si vede sono presenti tre elettroni dispari (elettroni che nell'atomo non combinato occupano da soli un orbitale) situati sui tre orbitali p che sono disposti lungo le tre direzioni dello spazio a 90° l'uno dall'altro e che sono di forma lobata.

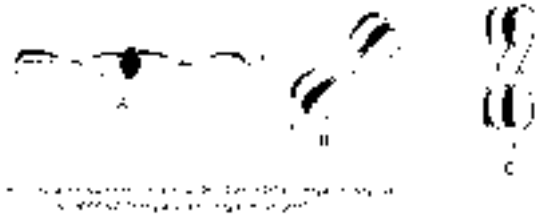
Due atomi di azoto si legano assieme mettendo a comune gli elettroni dispari e formando così un legame covalente puro. In questo caso gli accoppiamenti possibili sono tre, ossia la messa a comune degli elettroni si ripete tre volte. I tre elettroni p dispari di un atomo di azoto si legano con i tre elettroni dispari di un altro atomo di azoto e si formano tre orbitali di legame, ciascuno costituito da due elettroni con spin opposto (fig. 10).



10. Visualizzazione dell'unione tra due atomi di azoto

La molecola di azoto presenta, infatti, un legame triplo covalente puro.

Occorre notare che questi tre legami non sono uguali tra loro in quanto due di essi sottindendono una messa a comune degli elettroni in modo più blando non essendoci una sovrapposizione completa degli orbitali. Per tale motivo esistono due specie di legami covalenti: il legame σ che si ha quando la sovrapposizione degli orbitali è completa e avviene lungo l'asse congiungente i loro nuclei e il legame π che si ha quando la sovrapposizione è parziale e non si trova lungo la congiungente (fig. 11).



11. Sovrapposizione degli orbitali nella molecola di azoto (vedi: A. CAMILLI, M. VALERI, *Chimica generale ed inorganica*, Torino, Paravia, 1969)

Nella molecola di azoto si ha un legame σ e due legami π. Gli elettroni costituenti il legame π sono legati tra loro in modo più blando e quindi risultano più mobili e più facilmente eccitabili.

I coloranti sintetici possono essere classificati sotto due punti di vista:
- sulla base della costituzione chimica (Riquadro n. 4)
- secondo il campo di applicazione.

Il primo metodo di classificazione, che privilegia il punto di vista chimico, soddisfa le necessità dei produttori; il secondo quelle degli utilizzatori dei coloranti.

Riquadro n. 4: Classificazione dei coloranti

Un metodo di classificazione dei coloranti accettato internazionalmente fa uso del Colour Index (CI). Secondo questo metodo i coloranti sono raggruppati per classe chimica con un numero di Colour Index (CI Number) per ogni composto chimico e con un denominazione di Colour Index (CI Name).

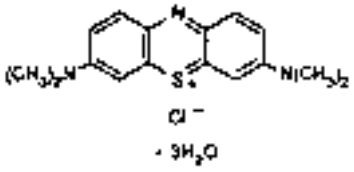
Il CI Number è un numero di cinque cifre che è assegnato al colorante sulla base della sua struttura chimica; esiste, infatti, per ogni classe chimica un intervallo di CI Number che racchiude tutti gli esemplari di quella classe.

Il CI Name è costituito da tre parti: la prima rappresenta la classe di applicazione, segue il colore e poi un numero sequenziale (ad es. Acid Yellow 3, Basic Blue 41, Vat Black 7).

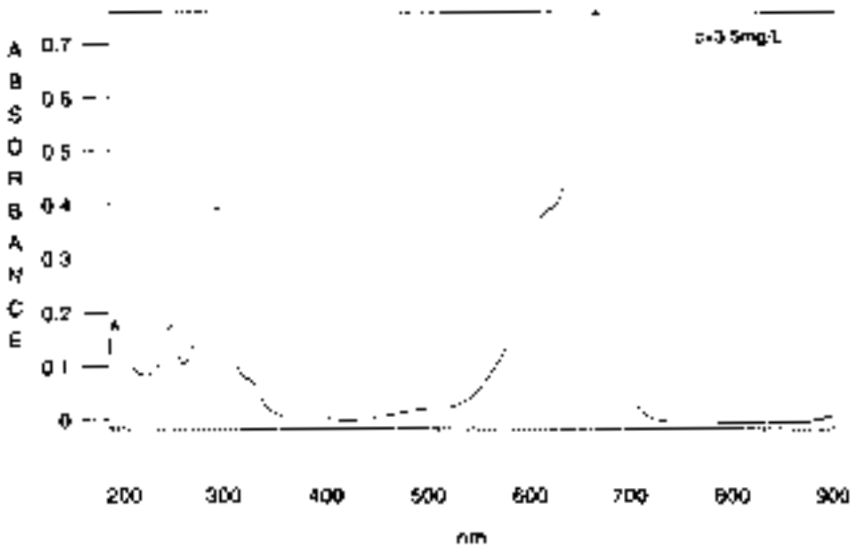
Assieme al CI Number e al CI Name viene fornito il Chemical Abstract Service (CAS) Registry Number (che identifica univocamente il prodotto chimico in accordo alle delibere C.E.E. in materia di etichettatura), oltre all'unità strutturale caratteristica del colorante, al suo nome comune e alla classe di applicazione. Sui chemical abstracts o su manuali specifici si può trovare inoltre la formula chimica bruta e di struttura del colorante e altre indicazioni come il peso molecolare, il peso specifico, la temperatura di fusione, il colore, lo spettro di assorbimento (o semplicemente la lunghezza d'onda di massimo assorbimento) nella regione dell'ultravioletto-visibile (200÷900 nm), lo spettro di assorbimento nella regione dell'infrarosso (1000÷15000 nm), la solubilità in acqua e in altri solventi.

Vediamo un esempio a puro titolo indicativo:
- CI Number = 52015
- CI Name = Basic blue 9
- CAS Registry Number = [61-73-4]
- Unità strutturale caratteristica = tiazina
- Nome comune = blu di metilene
- Classe di applicazione = colorante basico
- Formula bruta = $C_{16}H_{18}CIN_3S \cdot 3\ H_2O$
- Formula di struttura (fig. 12)
- Peso molecolare = 373,90
- Colore = polvere blu

- Lunghezza d'onda massima = 661 nm in acqua (1 nanometro = 10^{-9} metri)
- Solubilità in acqua = 50 mg/ml
- Solubilità in alcool etilico = 70 mg/ml
- Solubilità in metilcellosolve = 60 mg/ml
- Spettro di assorbimento nel campo dell'ultravioletto-visibile (fig. 13)



12. Formula di struttura del blu di metilene



13. Spettro di assorbimento nel campo dell'ultravioletto-visibile del blu di metilene (vedi: FLOYD J. GREEN, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, 1991)

Per quel che riguarda la classe di applicazione, i coloranti sintetici possono dividersi in acidi, basici, diretti, dispersi, reattivi, allo zolfo, al tino, a mordente, fluorescenti.

Il campo dei coloranti interessati nella fabbricazione degli inchiostri va, comunque, ristretto alla classe degli acidi, basici, diretti e reattivi:

- **coloranti acidi**: sono coloranti anionici (l'anione è uno ione negativo) solubili in acqua che vengono impiegati soprattutto su nylon, lana, seta e acrilici modificati. Sono utilizzati in qualche misura anche per tingere carta, pelli, alimenti e cosmetici. I membri di questa classe hanno nella loro molecola uno o più gruppi acidi, caratteristica che dà il nome alla classe, solfonici (-SO_3H) o carbossilici (-COOH). Alcuni noti coloranti acidi sono il blu di metile, la tartrazina, il giallo naftolo, l'erioglaucina, la nigrosina.
- **coloranti basici**: sono coloranti cationici (il catione è uno ione positivo) solubili in acqua che vengono applicati su acrilici modificati, nylon modificati, poliesteri modificati e carta non bianchita. Dal punto di vista chimico sono sali di ammonio, spesso cloridrati, di formula generale $R\text{-}NH_2 \cdot HCl$. Ovviamente sul radicale idrocarburico possono essere presenti più gruppi amminici -NH_2 che conferiscono la basicità e devono essere assenti gruppi acidi tipo -COOH o -SO_3H. Sono solubili in forma di sali e non come basi in quanto tali; sciogliendosi in acqua portano in soluzione cationi colorati, caratteristica che dà il nome alla classe.
  Sono stati i primi coloranti sintetici ad essere stati scoperti e ad essi appartengono i coloranti all'anilina. Alcuni noti coloranti basici sono il violetto di metile, il violetto cristallo, il verde malachite, il blu Vittoria, il blu di metilene, il blu Nilo, la rodamina B, la rodamina 6G, la safranina.
- **coloranti diretti**: sono coloranti anionici solubili in acqua che si fissano direttamente sulle fibre, principalmente animali e vegetali, per semplice immersione senza bisogno di mordenzanti. Il loro impiego principale è nella tintura del cotone, della cellulosa rigenerata, della carta, della pelle e, in misura minore, del nylon. Tra i coloranti diretti ricordiamo il rosso congo (il capostipite), il blu difenile e il marrone difenile.
- **coloranti reattivi**: sono coloranti che formano un legame covalente con le fibre, di solito cotone, lana o nylon. A questa classe appartengono le ftalocianine.

Dopo questa introduzione sui coloranti sintetici, passiamo agli inchiostri veri e propri, suddividendoli secondo la classe di impiego.

Si precisa innanzitutto che all'interno di una stessa classe possono esistere inchiostri con caratteristiche differenti e quindi di differente composizione chimica a seconda dell'impiego specifico a cui sono destinati (lavabili, permanenti, per climi freddi, ecc.); tale composizione chimica può, inoltre, essere diversa da una casa produttrice all'altra. L'esatta composizione di un determi-

nato inchiostro è di difficile definizione in quanto le case produttrici sono piuttosto restie a fornire tali dati e nelle schede tecniche vengono riportarte solo informazioni generiche. Ad esempio per l'inchiostro stilografico blu Royal si parla genericamente di una soluzione acquosa di coloranti sintetici con una piccola aggiunta di polialcoli e preservanti senza specificare il nome di alcun componente.

Inchiostri per penne stilografiche

Gli inchiostri adoperati nelle penne a serbatoio o stilografiche debbono essere molto scorrevoli, privi di particelle solide in sospensione e non devono dare origine a depositi incrostanti tanto nel serbatoio quanto nel piccolo canale di efflusso che porta al pennino.

Soddisfano queste condizioni gli inchiostri di alizarina che si ottengono per reazione del solfato ferroso con l'acido tannico e gallico con l'aggiunta di acido acetico che mantiene in soluzione i composti ferrosi (gallotannati) formatisi rallentando altresì l'azione ossidante dell'ossigeno atmosferico. In tal modo si ottiene che la trasformazione dei sali ferrosi in ferrici, che dà il colore nero, avvenga una volta che l'inchiostro è steso sulla carta e non prima per non perdere le caratteristiche positive dello stesso allo stato ferroso (scorrevolezza, limpidità). Tale trasformazione avviene per neutralizzazione dell'acidità ad opera delle sostanze alcaline contenute nella carta o presenti nell'atmosfera (vapori ammoniacali). Il colore debolmente verdastro o brunastro dei composti ferrosi dà una scrittura debole che diviene nera nel tempo. Per tale motivo occorre aggiungere una sostanza colorante che permetta di ottenere una colorazione temporanea affinché l'occhio possa facilmente seguire lo scritto. La sostanza colorante impiegata deve essere resistente agli acidi, di elevato potere tintoriale e non deve risultare dannosa per il colore nero che l'inchiostro va assumendo nel tempo e che, anzi, deve rendere più brillante. In passato era impiegata l'alizarina (da cui il nome dell'inchiostro) o l'indaco. Oggigiorno l'alizarina è sostituita dai coloranti sintetici e l'inchiostro è commercializzato da diversi produttori sotto il nome di "blue-black permanent". Oltre al principio colorante è presente un fluidificante (glicerina, glicol etilenico) e un conservante (fenolo, formaldeide, timolo, beta-naftolo) per prevenire l'ammuffimento. Tale inchiostro presenta una elevata solidità alla luce e ai lavaggi tipica del gallotannato ferrico.

Oltre a questi classici inchiostri ferrosi sono impiegati anche i cosiddetti "non-staining washable inks" che non contengono ferro, ma consistono esclusivamente di una soluzione acquosa di coloranti sintetici i quali non si legano facilmente alle

fibre per cui sono definiti "non-macchianti" e "lavabili". L'inchiostro blu scuro, ma particolarmente il nero, sono spesso composti da quattro o più coloranti poiché non esiste nessun colorante nero di sufficiente capacità tintoriale. Oltre al colorante nero (spesso una nigrosina[14]) ci sono coloranti rossi, arancio, verdi e gialli. Come coloranti si impiegano i coloranti acidi, basici e reattivi (gli acidi e i basici mai assieme perché tendono a flocculare, ossia a riunirsi in piccoli aggregati). Quelli acidi sono i più utilizzati perché presentano una maggiore solidità alla luce; spesso sono accompagnati dalle ftalocianine che, benché non posseggano un elevato potere tintoriale, manifestano buone doti di resistenza all'azione della luce pur non raggiungendo le prestazioni dei precedentemente citati gallotannati ferrosi. Anche gli inchiostri lavabili, oltre alle sostanze coloranti, contengono il fluidificante e l'agente antisettico.

Inchiostri per penne a sfera

Le penne a sfera non apparvero sul mercato europeo prima del 1945. Il loro sviluppo avvenne durante la seconda guerra mondiale perché l'esercito e l'aviazione americana necessitavano di un mezzo per scrivere che desse scritture a tratto nitido anche alle alte quote, resistenti all'acqua e che asciugavano rapidamente.

In principio la costituzione di tutte le penne a sfera era simile. Le differenze saranno poi nelle finiture, nella dimensione e nel materiale costituente la sfera, nella composizione chimica dell'inchiostro. Il diametro della sfera varia da 0,1 a 1 mm; le penne più economiche hanno il diametro maggiore. La sfera è di acciaio e, nei modelli più costosi, in zaffiro. La qualità della penna è giudicata principalmente dall'angolo di scrittura; le penne più economiche hanno un angolo minimo compreso tra 55 e 60°, le migliori circa 40°. Il contenitore contiene da 0,4 a 0,6 g di inchiostro con i quali si può idealmente tracciare una linea lunga 15.000-16.000 metri.

L'inchiostro non deve:

- presentare particelle in sospensione;
- variare di colore nel corso dell'utilizzo;
- colare cioè fuoriuscire dalla punta metallica dando luogo a macchie;

---

[14] La nigrosina, colorante acido, fu sintetizzata nel 1867 dall'anilina e dal nitrobenzene ed utilizzata nella composizione di inchiostri per penne stilografiche. Gli inchiostri alla nigrosina sono soggetti a possibile ridissoluzione con acqua e, pertanto, possono essere rimossi dalla carta abbastanza facilmente; sono, però, piuttosto resistenti all'azione dei reagenti chimici.

- migrare attraverso lo spessore della carta (così da rendere visibile lo scritto sul verso del foglio);
- attaccare la punta della penna, né le altre parti metalliche ed il tubicino capillare di adduzione in plastica.

Deve altresì:

- mantenere la giusta viscosità anche dopo ore di scrittura e al variare della temperatura;
- essere in grado di essiccare rapidamente una volta steso sulla carta;
- avere costante regolarità di scrittura, senza sbordature, sgocciolamenti, ingrossamenti.

L'inchiostro, che deve fungere anche da lubrificante della sfera, è una pasta. Le sostanze coloranti possono essere coloranti solubili in olio, coloranti basici dispersi in acidi grassi (ad es. acido oleico), coloranti acidi solubili in alcoli superiori, ftalocianine, pigmenti o grafite disciolti o sospesi in un veicolo. Il veicolo può essere una base, un alcool ad alto peso molecolare, una resina naturale o sintetica.

L'inchiostro con base oleosa risulta praticamente neutro; l'inchiostro ad alcool, introdotto nel 1951, ha il potere di asciugare rapidamente ed è leggermente acido (pH 5~~6~~).

I più vecchi inchiostri erano esclusivamente a base oleosa; risultavano poco stabili alla luce, stabilità che venne migliorata nel 1954 con l'impiego delle ftalocianine, spesso miscelate con coloranti acidi o basici per via del loro scarso potere tintoriale.

Si riportano alcune formule di inchiostri per penne a sfera desunte dal "Nuovissimo ricettario chimico" [15]:

inchiostro indelebile

• polietilenglicol 400	10%
• glicerina	84 %
• violetto di metile	6 %

per climi freddi

• colorante solubile in olio	15 %
• colofonia	25 %
• olio di ricino	30%
• acido ricinoleico	30%

[15] A. TURCO, *Nuovissimo ricettario chimico*, vol. 2 - integrazione al vol. 1, Milano, Hoepli, 1990, pp. 659-696.

per climi temperati

• colorante solubile in olio	15%
• colofonia	25%
• olio di ricino	30%
• acido ricinoleico	30%

per climi caldi

• colorante solubile in olio	15%
• colofonia	35%
• olio di ricino	25%
• acido ricinoleico	25%

nero indelebile

• acido oleico	44%
• estergum	33%
• nigrosina NB base	18%
• indulina base 3R extra	5%.

Inchiostri per penne a punta fibra (fibre-tip)

Le penne a punta fibra utilizzano un inchiostro a bassa viscosità in grado di defluire agevolmente attraverso la rete di capillari presenti nella sottile punta di plastica. Se le caratteristiche di fluidità ed essiccamento sono ben regolate, si ottengono inchiostri che presentano una buona scorrevolezza e danno un tratto netto e sottile. Essi sono normalmente composti da soluzioni acquose di coloranti acidi. L'aggiunta di un 20-30% di liquido altobollente, come il glicol etilenico, previene l'asciugatura della punta scrivente.

Inchiostri per penne a punta feltro (felt-tip)

Le penne a punta feltro presentano una punta di forma varia e dimensioni più o meno grandi a seconda dell'impiego (pennarelli, evidenziatori). Non sono utilizzate per la normale scrittura, ma per sottolineare, evidenziare, scrivere brevi messaggi. Gli inchiostri sono costituiti solitamente da coloranti acidi o basici su base alcolica; più raramente si trovano coloranti solubili nei grassi su base costituita da idrocarburi aromatici. Entrambi i tipi contengono come legante una resina rispettivamente solubile in alcool o in toluene.

Inchiostri per macchine da scrivere

Si intendono quegli inchiostri che impregnano il nastro scorrevole della macchina da scrivere. Il nastro va saturato di inchiostro il quale, non solo deve essere ricco di sostanza colorante, ma deve anche contenere prodotti (glicerina, olio di ricino, olio di castoro, sapone molle, vaselina, olio di paraffina, glicoli, poliglicoli) che ne rallentano l'essiccamento, dando sempre una stampa nitida, senza sporcare la carta e senza ingrassare i caratteri, cioè senza penetrare assieme al pulviscolo atmosferico nei loro piccoli incavi otturandoli e causando perciò una stampa di cattiva qualità.

Come apportatori di colore si impiega, per gli inchiostri neri, nerofumo correggendone l'eventuale tono giallastro con un colorante sintetico blu-nero. Per gli inchiostri colorati si fa uso di adatte sostanze coloranti, le quali possono essere solubili in acqua quando come prodotto base si impiega glicerina o sapone molle, mentre debbono essere del tipo solubile nei grassi quando si impiegano prodotti non miscibili con l'acqua come gli oli non siccativi.

I nastri a due colori non contengono nessun colorante, ma pigmenti sospesi in una base oleosa. Ciò si rende necessario poiché i coloranti tendono a sanguinare il che comporta la fusione nella zona di divisione delle due aree colorate.

Inchiostri per timbri

La preparazione di questi inchiostri non presenta in genere molte difficoltà, pur richiedendo degli accorgimenti speciali a causa delle esigenze che debbono soddisfare. Si domanda, infatti, che posseggano una sufficiente consistenza (viscosità) per aderire nella quantità necessaria alle incisioni in rilievo del timbro permettendo, in tal modo, di ottenere una stampigliatura nitida anche nei tratti più sottili. La viscosità non deve, però, superare un certo limite, altrimenti la quantità di inchiostro che rimane aderente al timbro diviene eccessiva e oltre a dare una stampa confusa, non permette di raggiungere quel grado di rapido essiccamento che è richiesto nell'uso pratico.

Gli inchiostri per timbri in gomma neri adoperano nerofumo addizionato di una piccola quantità di coloranti sintetici per avere un colore più intenso. Quelli colorati sono preparati partendo da pigmenti e coloranti sintetici. L'addensante è destrina o gomma arabica alla quale si aggiunge glicerina, glicol, poliglicol che con la loro igroscopicità impediscono un rapido essiccamento della composizione impregnante il tampone e il timbro stesso. Tali inchiostri, infatti, non

devono essiccare sul timbro in quanto, occludendo le sue cavità, danno una stampa priva di nitidezza. Oltretutto non possono venir puliti con la spazzola metallica come accade invece per i timbri metallici. Con l'aggiunta del tannino l'impressione del timbro diviene resistente all'acqua dopo asciugatura e, nel contempo, ne viene favorevolmente influenzata la viscosità.

Gli inchiostri per timbri metallici devono presentare di solito un elevato grado di indelebilità (resistenza agli agenti naturali o fatti intervenire a scopo di cancellazione) che difficilmente si raggiunge con le preparazioni acquose. Tale carattere è legato alla penetrazione dell'inchiostro nella carta, anche attraverso la sua collatura. Ciò si ottiene ricorrendo agli oli grassi, per cui tali inchiostri sono detti inchiostri grassi. Si usa solitamente olio di lino cotto di cui si abbassa la siccatività aggiungendo glicerina, olio di ricino e altri oli non siccativi. Ai prodotti oleosi si incorpora nerofumo o pigmenti colorati finemente macinati.

Inchiostri per carta carbone

La carta carbone si ottiene applicando un appretto colorato su dei fogli di carta leggera. L'appretto è a base di cere (di api, carnauba, sintetica) e di oli non siccativi (d'oliva, d'arachide, di paraffina). Talvolta si impiega il sapone molle, non di rado unito a glicerina per rendere l'appretto più morbido.

Il colorante è nerofumo addizionato o sostituito da un colorante sintetico blu-nero per le carte nere e coloranti grassi per le carte a colori.

Una buona carta carbone deve possedere i seguenti requisiti:

- un bell'aspetto uniforme, senza alcuna irregolarità;
- essere resistente allo strappo ed alla piegatura;
- non sporcare le dita e la carta con la quale viene a contatto;
- non abbandonare immediatamente, sotto la pressione moderata del ricalco, tutto l'appretto affinché duri a lungo, dando però copie sufficientemente nitide.

DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

A.H. WITTE, *The Examination and Identification of Inks*, in *Methods of Forensic Science*, vol. II, London-New York, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons, 1963, pp. 35-43.
DINELLI, FUMASONI, *Appunti di chimica organica*, Roma, DETS editore, 1967.
A. CAMILLI-M. VALERI, *Chimica generale ed inorganica*, Torino, Paravia, 1969.
P. SILVESTRONI, *Fondamenti di chimica*, 3, Roma, Veschi, 1970.
VILLAVECCHIA-EIGENMANN, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*, a cura di G. EIGENMANN-I. UBALDINI, Milano, Hoepli, 1973.
R.T. MORRISON-R.N. BOYD, *Chimica organica*, Milano, Ambrosiana, 1976.
L. DE GRANDIS, *Teoria e uso del colore*, Milano, Arnoldo Mondadori, 1984.
La fabbrica dei colori. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria, Roma, Il Bagatto Soc. Coop. Editoriale e Libraria a r. l., 1986.
K. BREDERECK e A. SILLER-GRABENSTEIN, *Fixing of Ink Dyes as a Basis for Restoration and Preservation Techniques in Archives*, in «Restaurator», vol. 9, n. 3, 1988, pp. 113-135.
C. QUAGLIERINI, *Manuale di merceologia tessile*, Bologna, Zanichelli, 1989, pp. 258-296.
A. TURCO, *Nuovissimo ricettario chimico*, vol. 2, Milano, Hoepli, 1990, pp. 659-696.
J. FLOYD GREEN, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Milwaukee, Wisconsis, Aldrich Chemical Company, Inc., 1991[2].
M. LEROY-F. FLIEDER, *The Setting of Modern Inks Before Restoration Treatments*, in «Restaurator», vol. 14, n. 3, 1993, pp. 131-140.
S. PALAZZI, *Colorimetria. La scienza del colore nell'arte e nella tecnica*, Fiesole (FI), Nardini, 1995.
I. ASIMOV, *L'universo invisibile. Storia dell'infinitamente piccolo dai filosofi greci ai quark*, Milano, Arnoldo Mondadori, 1995.
A. BLUHER-A. HABERDITZL, T. WIMMER, *Aqueous Conservation Treatment of 20th Century Papers Containing Water-Sensitive Inks and Dyes*, in «Restaurator», vol. 20, n. 3, 1999, pp. 181-197.
Dyes, in Enciclopedia of Chemical Technology, 3th ed., Kirk Othmer.
G. DATORINO, *La fabbricazione degli inchiostri per scrivere e per marcare*, Torino, Lavagnolo, s.d.

LE FOTOGRAFIE

I MATERIALI FOTOGRAFICI: CENNI DI STORIA, FABBRICAZIONE E MANIFATTURA[1]

Quello qui esposto è necessariamente un breve sommario della storia della fotografia, peraltro limitato soprattutto ai materiali in bianco e nero e, tra questi, principalmente a quelli prodotti ed utilizzati nel passato. Del resto sono proprio le fotografie più antiche quelle che rivestono attualmente un maggiore interesse storico ed archivistico e sulle quali è spesso necessario intervenire per fermare i processi di degradazione in atto, consolidare l'immagine o il supporto, e offrire protezione con involucri e contenitori idonei ed altrettanto idonee condizioni ambientali.

Non ci si aspetti, quindi, una trattazione esauriente né della "fotografia" né dei processi di produzione e fabbricazione dei materiali fotografici, bensì più semplicemente notizie relative ai principali processi, utili ad archivisti, bibliotecari, restauratori e conservatori per ben impostare ed affrontare i problemi della conservazione delle fotografie, non solo "storiche". Verranno, quindi, fatti cenni anche alle moderne pellicole fotografiche, in particolare a quelle in bianco e nero e, tra esse, al microfilm. Il microfilm deve possedere, infatti, una elevata stabilità nel tempo ed ad esso si applicano, pertanto, i criteri generali di conservazione a lungo termine delle fotografie storiche.

Ciò premesso, e premesso anche che nella bibliografia riportata al termine compaiono articoli o testi relativi anche a particolari argomenti specifici che qui non è stato possibile o non si è ritenuto opportuno affrontare, testi ai quali il lettore può fare ricorso per un ulteriore approfondimento, diamo uno sguardo al secolo scorso ed ai processi fotografici che, allora, hanno rappresentato una vera e propria innovazione tecnologica. Prima, però, una considerazione: così come quella rivoluzione all'inizio ha portato qualcuno a pensare ad una possibile fine della pittura[2] e l'arte pittorica non ha, però, praticamente risen-

---

[1] Si tratta della revisione ed adattamento di un precedente articolo dello stesso Autore prodotto alcuni anni prima e solo più di recente pubblicato con il titolo *Evoluzione dei materiali fotografici,* in *Conservazione dei materiali archivistici e grafici,* a cura di M. REGNI e P.G. TORDELLA, Torino, Umberto Allemandi & C, 1999, pp. 223-242; la revisione è stata fatta in funzione delle tematiche generali trattate nel presente volume e del modo in cui esso è stato articolato.

[2] A proposito dell'invenzione della fotografia Paul Delaroche commentò "Da oggi la pittura è morta".

tito della nuova tecnica (tra i motivi forse quello che le fotografie non erano a colori), ma anzi se ne è servita, teniamo presente che forse l'esperienza si ripeterà, cioè la fotografia analogica forse non scomparirà, almeno così rapidamente come si è creduto, in seguito alla diffusione delle tecnologie elettroniche di riproduzione dell'immagine, ma con esse probabilmente conviverà nei prossimi anni, lasciandoci la possibilità di provare ancora in futuro la straordinaria sensazione che si avverte quando si vede apparire e definire lentamente, alla luce verde o rossa di una camera oscura, l'immagine in bianco e nero disegnata dalla luce sui cristalli di alogenuro d'argento presenti nell'emulsione fotografica.

Dagherrotipo

Parlando di fotografie antiche, è comune pensare al "dagherrotipo", un'invenzione del francese Louis Jacques Mandé Daguerre (1787-1851) al quale è dovuta la scoperta che una lastra di rame argentata e trattata con iodio, per esposizione alla luce e successivo sviluppo con vapori di mercurio, dava luogo ad un'immagine. Si ritiene che l'anno della scoperta fosse il 1831. La storia della fotografia inizia, però, in realtà ben prima del 1831: nel 1727, infatti, il tedesco J.H. Shultze aveva evidenziato la sensibilità alla luce dei sali d'argento e nel 1802 l'inglese T. Wedgwood aveva prodotto stampe fotografiche su pelli precedentemente sensibilizzate con nitrato d'argento. Le immagini ottenute da Wedgwood non erano, però, stabili. Successivamente, nel 1818, Joseph Nicèphore Nièpce aveva prodotto le prime eliografie[3] su peltro sensibilizzato con bitume. Lo stesso Nièpce era stato collaboratore di Daguerre per alcuni anni, anzi era stato con lui in società dal 1829 al 1833 e non si può escludere, pertanto, che all'invenzione di Daguerre abbiano contribuito in modo non marginale alcune informazioni fornite da Nièpce. Comunque, rispetto agli altri procedimenti appena indicati, quello del dagherrotipo merita certamente la fama di cui gode sia sotto il profilo tecnologico sia estetico. Poiché, però, la notizia

[3] Nièpce sperimentò l'impiego del bitume come sostanza fotosensibile (l'esposizione alla luce del sole rende il bitume insolubile, mentre l'olio di lavanda e trementina sciolgono il bitume nelle zone non esposte). Realizzò lastre eliografiche stampando a contatto incisioni (rese trasprenti da un trattamento con olio) su una lastra di peltro ricoperta da uno strato di bitume; dopo l'esposizione, il bitume ancora solubile veniva disciolto e la lastra immersa in un acido. L'acido incideva la lastra soltanto soltanto nelle zone non protette. Per maggiori informazioni, v. W. CRAWFORD, *L'età del collodio*, Roma, Cesco Ciapanna, 1981, pp. 250-257.

ufficiale dell'invenzione del dagherrotipo [4] fu data all'Accademia delle scienze di Parigi tramite François Dominique Arago (astronomo e segretario permanente dell'Accademia) soltanto nel 1839 (una prima comunicazione il 7 gennaio, un rapporto completo il 3 giugno, una pubblicazione del procedimento il 19 agosto in una seduta congiunta dell'Accademia delle scienze e dell'Accademia delle belle arti) [5], essa coincise praticamente con la presentazione ufficiale (25 gennaio 1839) del "disegno fotogenico" (immagine di sagome di carta poste a contatto di carta fotosensibile per il trattamento con nitrato d'argento), ma soprattutto precedette in pratica solo di un anno l'invenzione del "calotipo" di Henry Fox Talbot del 1840 (brevetto inglese del 1841). Le due tecniche quindi, sostanzialmente coeve, sono tra loro molto differenti e, come vedremo, mentre la prima deve la sua fama ad immagini particolarmente dettagliate, delicate ed uniche, la seconda la deve al fatto di costituire il fondamento del procedimento negativo/positivo, procedimento che consente la realizzazione di più copie di una stessa immagine.

Tornando al dagherrotipo, la lastra di rame che ne costituisce il supporto veniva argentata, lucidata e trattata con acido nitrico diluito. Seguiva poi la sensibilizzazione, cioè la formazione di uno strato superficiale sensibile all'azione della luce e questo si otteneva ponendo opportunamente la lastra all'interno di una camera di fumigazione. In essa, da dischi riscaldati di ioduro di potassio, si sviluppavano dei fumi che, a contatto con la superficie d'argento, davano luogo ad un sottile strato di ioduro d'argento. Come avremo modo di approfondire in seguito, questa sostanza, come altre simili quali il bromuro ed il cloruro d'argento, esposta alla luce in una camera fotografica subiva una modificazione non visibile, ovvero dava luogo ad una immagine potenziale detta per questo latente. Era necessario, quindi, renderla visibile con un rivelatore, cioè un elemento, una sostanza o una soluzione chimica con proprietà tali da agire soltanto sui cristalli di alogenuro d'argento colpiti dalla luce e non su quelli non esposti. Diversamente dalla maggior parte degli altri materiali fotografici, il dagherrotipo veniva sviluppato con vapori di mercurio (il mercurio veniva riscaldato con una lampada a spirito); questo agiva sui cristalli esposti (o meglio sull'argento fotolitico prodotto dalla luce) formando un amalgama [6] bianco. Le zone della lastra in cui era presente l'amalgama corrispondevano quindi ai pun-

---

[4] I retroscena legali e commerciali dell'invenzione sono abbastanza curiosi e sono accennati nel volume di S. RICHTER *L'arte della dagherrotipia*, s.l., Rizzoli, 1989.

[5] Arago propose che l'invenzione fosse acquistata dal governo francese; con un decreto delle Camere approvato dal re si conferì a Daguerre e Nièpce una pensione a vita.

[6] È detta amalgama una lega contenente mercurio.

ti o alle aree più luminose del soggetto o della scena riprodotti. Il successivo fissaggio rendeva solubili i cristalli di ioduro d'argento non esposti, così che alle zone meno luminose della scena corrispondeva sulla lastra la superficie d'argento. La superficie argentata riflette la luce incidente più dell'amalgama, ma la situazione si inverte (l'amalgama risulta più chiaro dell'argento) se i dagherrotipi vengono osservati con un'inclinazione di circa 45°. L'immagine, che appare in tal modo positiva, risulta speculare rispetto all'originale, ma a questo inconveniente si poteva ovviare effettuando la ripresa non del soggetto direttamente, bensì della sua immagine riflessa in uno specchio.

La superficie del dagherrotipo è particolarmente delicata: può essere irrimediabilmente rovinata anche semplicemente utilizzando un panno o un morbido pennello per eliminare la polvere. È principalmente per questo motivo che i dagherrotipi venivano montati in una cornice e sotto vetro, a volte in un astuccio apribile (la superficie a fronte della fotografia è scura per migliorare l'osservazione dell'immagine positiva).

L'immagine in bianco e nero rappresentava evidentemente un limite e così molti dagherrotipi furono colorati. I primi metodi di colorazione risalgono al 1841: Joahn Baptist Insenring introduce un metodo manuale basato sull'applicazione a secco di colori trasparenti. Un altro metodo consisteva, invece, nell'utilizzare colori ad umido ed un altro ancora depositando a secco con un pennello i colori sulla superficie ed alitandovi poi sopra per fissarli. Ciò era possibile soltanto, però, se la lastra era stata dorata con il metodo proposto da Hippolyte Fizeau nel 1840 [7]: solo in questo caso, infatti, erano ridotti al minimo i rischi di danneggiare con il pennello stesso la delicata superficie che costituiva l'immagine. Per evitare graffi, nel 1842 Benjamin Stevens e Lemuel Morse proposero di trattare la superficie del dagherrotipo con uno strato trasparente di gomma prima di applicare il colore. Nel testo di M. G. Jacob, *Il dagherrotipo a colori* [8]*,* da cui sono tratte le notizie appena riportate si descrive anche una colorazione chimica o, meglio, elettrochimica: il colore veniva depositato mediante elettrolisi, una pellicola protettiva ("tragantato") permetteva, rimuovendola opportunamente, di selezionare le zone da colorare. Non sempre i metodi descritti erano utilizzati separatamente, anzi a volte metodi diversi erano contemporaneamente applicati allo stesso dagherrotipo.

---

[7] M.G. JACOB, *Il dagherrotipo a colori -Tecniche di conservazione*, Firenze, Nardini Editore, 1992, pp.41-54.

[8] *Ibidem.*

Il dagherrotipo aveva, dunque, dei limiti ed a uno di questi, la mancanza di colore, si era cercato di rimediare intervenendo successivamente sull'immagine: il colore aggiunto manualmente oppure elettroliticamente rendeva il ritratto più fedele alla realtà, della quale il colore era parte integrante. Non fu questo, però, l'elemento determinante per il suo futuro, bensì il fatto che ogni immagine era unica, non poteva cioè essere riprodotta in più copie, cosa invece resa possibile dalla tecnica contemporanea della calotipia che, come già accennato, può essere considerata il vero precursore dell'attuale tecnologia fotografica.

Calotipo

In Inghilterra (dove, peraltro, Daguerre aveva fatto subito brevettare la sua invenzione) Henry Fox Talbot inventava nel 1840 il "calotipo" (detto anche "talbotipo") e lo brevettava nel 1841. A dispetto del termine (calotipo significa, infatti, "bella impronta") l'inferiorità qualitativa dell'immagine del negativo di carta rispetto a quella del dagherrotipo era evidente. Ciò nonostante il calotipo rappresentò nella storia della fotografia un'innovazione decisiva: rese possibile attraverso un processo di stampa su carta la produzione di copie positive della fotografia originale (negativa). Come appena evidenziato, il dagherrotipo era un'immagine unica, una miniatura a volte preziosa, ma pur sempre, come del resto altre tecniche di quel periodo (ambrotipo, tintotipo), un'immagine unica che, proprio per questo motivo, non poteva competere nel settore della divulgazione e dell'informazione. Non solo: anche dal punto di vista artistico il calotipo traeva qualche vantaggio dal suo limite più evidente (la scarsa definizione) e dalla natura stessa del supporto (carta) tradizionalmente e largamente utilizzato per il disegno e la pittura.

Il calotipo derivava in qualche modo dal disegno fotogenico[9] cui lo stesso Talbot si era dedicato. In pratica, il foglio di carta veniva immerso in una soluzione di cloruro di sodio o di ioduro di potassio, una soluzione di nitrato d'argento veniva passata poi su una sola delle due facce con un pennello[10] per dar luogo alla formazione di cloruro o ioduro d'argento. Dopo lavaggio ed asciu-

---

[9] Sagome ottenute su carta mediante esposizione per contatto con un oggetto. Per ulteriori ragguagli sulla tecnica v. M. WARE, *Mechanims of image deterioration in early photographs*, London, Science Museum and National Museum of Photography, Film & Television, 1994.

[10] In un secondo tempo si passò dal metodo con pennello a quello per immersione.

gatura si procedeva all'esposizione, quindi allo sviluppo ed al fissaggio [11].

Il negativo veniva utilizzato per la stampa a contatto su un altro foglio di carta (positivo), ma prima era reso traslucido con cera. La carta per la stampa era simile a quella del negativo ed era detta "carta salata" perché per essa veniva utilizzato il cloruro di sodio (e non lo ioduro di potassio), il comune sale da cucina (alla soluzione salina poteva essere aggiunta una sostanza collante per migliorare le proprietà meccaniche del supporto). La stampa si otteneva per esposizione alla luce solare, cioè attraverso un processo detto ad annerimento diretto (l'immagine non necessitava di un trattamento di sviluppo, ma i tempi per ottenerla erano particolarmente lunghi); seguiva il lavaggio con acqua per eliminare il nitrato d'argento in eccesso (l'eccesso rendeva il materiale più sensibile alla luce). Il viraggio con oro precedeva di solito il fissaggio della fotografia con tiosolfato di sodio [12]. La superficie della stampa era matta.

Stampe su carta salata furono tratte anche da negativi all'albumina ed al collodio umido. A partire dal 1843 iniziarono i primi tentativi di produrre stampe per ingrandimento, anziché per contatto, utilizzando così a pieno le potenzialità del procedimento negativo/positivo inventato da Talbot.

Lastre all'albumina

Nel 1847 Félix Abel Nièpce de St. Victor inventa un nuovo materiale fotosensibile, la "lastra all'albumina" e rendeva pubblico il procedimento nell'anno successivo. La novità consisteva sia nell'impiego del vetro come supporto, sia nell'uso di una sostanza collante, quale appunto l'albumina, come legante delle particelle che costituiscono l'immagine d'argento. La trasparenza del vetro eliminava alcuni inconvenienti del negativo di carta (il negativo di carta era traslucido e non trasparente, sulla stampa era visibile la trama della carta). Per quanto riguarda l'uso dell'albumina nel procedimento di Nièpce de St. Victor, esso, anche se certamente innovativo, non rappresentava ancora la prima vera utilizzazione della così detta "emulsione fotografica" in senso stretto.

---

[11] Prima dell'uso Talbot trattava la faccia sensibilizzata del foglio con una miscela di nitrato d'argento e di acidi gallico; dopo l'esposizione la carta veniva sviluppata ripetendo il trattamento con la miscela detta "di gallo-nitrato d'argento".

Per il fissaggio Talbot usò una soluzione probabilmente satura di cloruro di sodio; impiegò più di rado il bromuro di sodio, mentre utilizzò lo ioduro per fissare i disegni fotogenici. Anche per questa nota e per quanto riguarda il fissaggio con tiosolfato di sodio, v. M. WARE, *Mechanims of image...* citata.

[12] *Ibidem.*

Questo termine, che peraltro è improprio, indica infatti una dispersione di alogenuri di argento in una sostanza (*albumina, collodio, gelatina*) in grado di mantenere queste stesse particelle separate le une dalle altre evitandone la coalescenza e garantendone sia la dispersione uniforme sul supporto sia l'adesione ad esso. Invece, nel procedimento di Abel Nièpce, l'albumina (preparata sbattendo il bianco d'uovo insieme con ioduro di potassio e cloruro di sodio, lasciata poi riposare e quindi filtrata) veniva versata sul supporto di vetro e solo successivamente trattata per immersione con una soluzione di nitrato d'argento con conseguente formazione in sito dei cristalli di alogenuro d'argento. La lastra veniva poi esposta, sviluppata [13] e fissata.

Le lastre venivano infine stampate su carte salate.

La nitidezza dell'immagine ottenibile con le lastre all'albumina fece 'sì che il loro uso sopravvivesse al procedimento al collodio umido di maggiore rapidità, anche se l'impiego rimase ristretto soprattutto alla creazione di "stereotipi"

Lastre al collodio

Le "lastre al collodio umido" furono utilizzate per circa venti anni, dal 1851, data della loro invenzione da parte di Frederick Scott Archer, al 1871. Il procedimento, infatti, era relativamente complesso e la maggiore praticità di quello a secco realizzato successivamente da Richard L. Maddox nel 1871 per le lastre alla gelatina fece 'sì che, a partire da quella data, il collodio umido venisse progressivamente abbandonato a favore del nuovo materiale fotografico che, per le sue caratteristiche, sarebbe poi rimasto in uso praticamente fino ai nostri giorni.

Come nel caso delle lastre all'albumina, anche in quello delle lastre al collodio la sensibilizzazione avveniva successivamente all'adesione della sostanza legante su una faccia del supporto di vetro. Soltanto dopo che il collodio miscelato con una soluzione di ioduro di potassio (erano presenti anche piccole quantità di bromuro e fluoruro) era stato steso uniformemente sul vetro (a volte si effettuava un pre-trattamento con albumina) l'immersione in una soluzione di nitrato d'argento produceva la sostanza fotosensibile. Per mantenere una sensibilità elevata e, quindi, poter utilizzare tempi di esposizione relativamente brevi, la lastra doveva essere utilizzata subito dopo la sua preparazione; anche

[13] Acido gallico.

tra l'esposizione e lo sviluppo (acido pirogallico) non potevano intercorrere tempi troppo lunghi.

Simbolica è l'illustrazione riportata nel testo di. E. Ostroff. [14], in cui un fotografo porta in spalla l'attrezzatura completa per la preparazione ed il trattamento delle sue lastre al collodio nel caso di riprese all'aperto. Decisamente ingombrante e pesante, ma gli inconvenienti non erano soltanto questi. Se si tiene presente che il collodio deriva dalla dissoluzione della pirossilina [15] in alcol ed etere (solventi particolarmente volatili ed infiammabili) e che il liquido viscoso trasparente dà luogo alla formazione del film sul vetro di supporto per evaporazione del solvente, si può facilmente immaginare quale dovesse essere la difficoltà di tali operazioni effettuate con una attrezzatura "da campo". Una tenda doveva essere montata per fungere da camera oscura per la sensibilizzazione e lo sviluppo della lastra e tutto ciò, come già detto, non poteva essere evitato se si voleva sfruttare al massimo la sensibilità del materiale. Pertanto, i motivi per effettuare ulteriori ricerche finalizzate alla produzione di un materiale con sufficiente sensibilità, ma tale che potesse essere utilizzato anche a distanza di tempo dalla sua preparazione erano più che evidenti e furono di stimolo per nuove soluzioni. Tra queste la variante del procedimento al collodio definita "a secco": non era più necessario trattare la lastra subito dopo l'esposizione perché il materiale veniva mantenuto umido e permeabile alla soluzione di sviluppo da sostanze igroscopiche che avevano, quindi, una funzione preservante della sensibilità.

La soluzione trovata con il procedimento del "collodio a secco", terminologia questa peraltro discutibile, non poteva essere evidentemente né esauriente né definitiva, ma prima che si giungesse finalmente ad un vero procedimento a secco quale quello citato di Maddox, negli anni '50-'70 del secolo scorso furono proposti ed utilizzati altri materiali al collodio che, mentre da un lato hanno una stretta affinità con i negativi di vetro qui descritti dal punto di vista del materiale fotosensibile utilizzato e del legante, possono anche essere considerati parenti poveri del dagherrotipo: l'immagine non era negativa come quella della lastra al collodio, bensì positiva e, come quella del dagherrotipo, unica. Si tratta dell'ambrotipo e del tintotipo, invenzioni che risalgono al 1852 e che hanno avuto una certa diffusione fino al 1870 circa la prima, alla fine del XIX secolo la seconda.

---

[14] E. Ostroff, *Anatomy of Photographic Darkrooms*, in *Pioneers of Photography*, E. Ostroff Managing Editor, N.Y., 1987, The Society for Imaging Science and Technology, pp. 94-128.

[15] Nitrocellulosa contenente 12% di azoto, usata nella fabbricazione di materie plastiche come la celluloide ed il collodio.

Ambrotipo

L'"ambrotipo" fu brevettato nel 1854 da James Ambrose Cutting. In cosa il procedimento differiva da quello originale di Archer, al quale del resto si attribuisce anche l'idea di questa stessa variante? L'esposizione e lo sviluppo erano tali da produrre un'immagine negativa piuttosto debole e con densità mai decisamente chiare o scure; la superficie del vetro di supporto era preventivamente tinta di nero o, in alternativa, la lastra era posta a contatto con un cartoncino, anch'esso nero. La fotografia appariva così positiva. Il maggiore inconveniente era rappresentato dall'assenza di dettagli, inevitabile conseguenza della "debolezza" dell'immagine. Al posto del fondo nero erano anche impiegati vetri scuri di colore rosso (vetro corallo).

Tintotipo

Il "tintotipo" fu detto anche "ferrotipo". L'invenzione è del 1852; essa è stata attribuita a Hannibal L. Smith, ma secondo altri l'inventore del procedimento è Adolphe Alexandre Martin. Certamente di L. Smith è il brevetto del procedimento con metallo brunito ("melainotipo") e la ditta Smith and Griswold che egli fondò a New York in società con Victor M. Griswold fu la prima a produrre ferrotipi a livello industriale. Sono noti anche alcuni brevetti inglesi di William Kloen e Daniel Jones.

Come nel caso del dagherrotipo il supporto del tintotipo è costituito da una lastra di metallo, nel caso specifico ferro, elemento dal quale deriva evidentemente il termine di ferrotipie con cui sono generalmente note questo tipo di fotografie. La lastra metallica veniva trattata con una vernice nera, emulsionata con collodio, esposta, sviluppata e fissata. L'immagine, sempre speculare rispetto all'originale, aveva ovviamente molte similitudini con quella dell'ambrotipo: è positiva, debole, offuscata (l'intervallo delle gradazioni dei grigi è piuttosto ristretto, i bianchi ed i neri sono praticamente assenti).

Come abbiamo già avuto modo di evidenziare a proposito del dagherrotipo, era diffusa la tendenza a quei tempi di colorare le fotografie in bianco e nero e fu così anche per il tintotipo. La tecnica del ferrotipo fu, peraltro, piuttosto diffusa anche al di fuori degli ambienti professionali, soprattutto per il costo relativamente basso, tant'è che nel 1887 furono prodotti e diffusi apparecchi automatici "a gettone" per la ripresa, lo sviluppo ed il fissaggio, con una funzione simile a quella delle recenti macchine per fototessera.

I tintotipi non furono prodotti soltanto su ferro laccato di nero, ma anche

su metallo laccato di marrone, su panno nero, su cuoio verniciato, su cartoncino nero e su carta laccata.

Carte all'albumina

Avanzavano intanto gli esperimenti per migliorare il procedimento negativo-positivo inventato da Talbot ed in questo contesto, sempre negli anni '50 del secolo scorso, Louis Dèsiré Blanquart Evrard inventò le "carte all'albumina" che avrebbero sostituito le calotipie positive e si sarebbero ampiamente diffuse fino al 1890 per poi essere, a loro volta, quasi completamente sostituite da nuovi materiali, anche se la loro produzione durò in realtà fino al 1929.

A rigore, le prime carte all'albumina rientravano anch'esse nella classe più generale delle carte salate: si differenziavano, infatti, dalle calotipie per la presenza su una faccia del foglio di carta di uno o, per flottazione, più strati di albumina, ma non molto nel metodo di sensibilizzazione e nel processo. La carta trattata con albumina veniva, infatti, salata con cloruro di sodio o di ammonio e soltanto successivamente resa fotosensibile con nitrato d'argento; il processo era "ad annerimento diretto". Dapprima le carte all'albumina vennero utilizzate per trarre stampe per contatto dai negativi al collodio e solo successivamente, dal 1871 in poi, da lastre di vetro emulsionate con gelatina. A partire dal 1855, oltre al tipo matto fu possibile utilizzare quello lucido. L'impiego divenne, inoltre, più semplice perché si rese possibile reperire sul mercato confezioni di carta già sensibilizzata, cioè già pronta per l'uso. Una delle sedi più importanti dell'industria delle carte fotografiche all'albumina fu la città di Dresda, dove operò la nota Dresden Albuminfabriken A.G.

Il supporto di carta utilizzata per produrre fotografie all'albumina era in genere piuttosto sottile e questo richiedeva conseguentemente la montatura delle stampe su un cartoncino. Inoltre, sempre per quanto riguarda la carta, venivano rispettati altri particolari requisiti quali, ad esempio, il "liscio" della superficie, la qualità dell'impasto fibroso (lino in prevalenza e cotone), l'assenza di impurezze.

Del viraggio con oro e con platino quali sistemi protettivi e di correzione del tono cromatico si è già fatto cenno in precedenza a proposito di altri materiali e su tali sistemi si riferisce anche in modo più specifico in altra parte del volume. Qui si evidenzia che il trattamento con oro delle carte all'albumina rendeva la tonalità più gradevole.

Molte stampe fotografiche all'albumina furono colorate manualmente; tra il 1870 ed il 1900 si impiegarono carte già tinte all'origine con colori all'anilina[16] (rosa, porpora, blu).

Carte da stampa emulsionate ad annerimento diretto

Il processo ad annerimento diretto rimase ancora, per diversi anni dopo il 1850, ampiamente diffuso per la stampa del positivo; soltanto nel 1871 l'alternativa del procedimento a sviluppo chimico, procedimento ancora attuale, si affermò con l'invenzione delle lastre di vetro con emulsione di gelatina da parte di Richard L. Maddox, ma soltanto per i negativi. Per le stampe positive si sarebbe dovuto attendere fino al 1885, anno in cui comparvero le prime carte da stampa al bromuro sviluppabili chimicamente. Nel frattempo l'impiego delle stampe all'albumina ad annerimento diretto fu affiancato dall'uso di altre carte, anch'esse ad annerimento diretto ma trattate su una faccia da "collanti" o "leganti" diversi dall'albumina d'uovo: il collodio e la gelatina. Queste carte, generalmente note come "carte da stampa emulsionate ad annerimento diretto", venivano commercializzate già sensibilizzate e principalmente proprio in questo consisteva la loro principale differenza dalle prime carte all'albumina. La maggiore stabilità dell'immagine nelle zone più chiare le fece preferire alle stampe all'albumina che, proprio in corrispondenza delle alte luci, tendevano invece a sbiadire. La prima carta da stampa al collodio-cloruro venne commercializzata nel 1867, ma il materiale divenne popolare soltanto più tardi, negli anni ottanta del secolo XIX. Alla fine di quegli anni era disponibile anche l'altra carta ad annerimento diretto, quella con emulsione di gelatina. Entrambe le carte rimasero in uso fino agli anni '20 nonostante l'esistenza e la commercializzazione di quelle a sviluppo.

L'impiego del collodio non era una novità; si è già visto, infatti, che esso era stato utilizzato per il trattamento delle lastre di vetro, per la creazione degli ambrotipi e dei tintotipi. La gelatina a sua volta era stata proposta per le applicazioni nel campo fotografico nel 1871 da Richard L. Maddox e le lastre di vetro a secco con emulsione di gelatina erano reperibili in commercio un paio

---

[16] L'anilina (amminobenzene o fenilammina), di formula C_6H_5-NH_2, è un'ammina aromatica; il nome deriva dal corrispondente termine spagnolo per l'indaco, "anil". È un liquido tossico, incolore ed inodore (v. *Enciclopedia della chimica*, Milano, Garzanti, 1998. Per cenni sulla storia dell'industria dell'anilina e dei suoi derivati vedi G. FOCHI, *Il segreto della chimica*, Milano, Longanesi & C, 1999, pp. 216-233 e J.I. SOLOV'EV, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri*, Milano, Mondadori, 1976.

di anni dopo quella data. Una importante innovazione risiedeva, però, nel fatto che, sia nel caso del collodio sia in quello della gelatina, l'emulsione fotosensibile veniva applicata sulla carta in bobina mediante macchine continue. Non solo; le macchine continue provvedevano anche ad applicare sulla carta un "sottostrato" di barite (carta baritata) con funzioni ottiche (maggiore brillantezza e contrasto, effetti di liscio, ruvido o tessuto) e protettive (isolamento dell'emulsione dal contatto diretto con la carta e dalle possibili impurezze in essa contenute).

Un'altra caratteristica importante di queste carte "emulsionate" era, come del resto già anticipato, relativa alla sensibilizzazione: l'emulsione fotografica uniformemente deposta su una superficie con la macchina continua conteneva realmente nel legante (collodio o gelatina) la sostanza fotosensibile (alogenuro d'argento) stabile ed utilizzabile anche a distanza di tempo (circa un anno), non (come in precedenza) semplicemente un sale che avrebbe prodotto solo successivamente ed in un secondo stadio l'alogenuro d'argento per reazione con una soluzione di nitrato d'argento.

Rispetto alla gelatina, l'emulsione al collodio presentava l'inconveniente di non assorbire l'acqua e quindi di non rigonfiarsi, dando così luogo a fenomeni di arricciamento.

Come nel caso del collodio, le prime carte emulsionate alla gelatina (annerimento diretto) avevano un aspetto lucido. In entrambi i casi le carte matte furono prodotte solo successivamente: tra esse, quelle al collodio ebbero maggior successo a causa dell'aspetto eccessivamente ruvido di quelle alla gelatina [17].

Il trattamento con oro delle carte emulsionate fu piuttosto diffuso. Le stampe lucide assumevano, così, tonalità porpora-bruno simile a quelle delle carte all'albumina. Le stampe matte al collodio, invece, dopo il trattamento con oro ne subivano un altro con platino: si ottenevano in tal modo tonalità nero-verdi piuttosto calde, variabili in funzione dell'entità dei due trattamenti che, peraltro, fornirono a quelle immagini una notevole stabilità.

Le carte emulsionate ad annerimento diretto sopravvissero per alcuni anni alla comparsa delle carte a sviluppo, probabilmente per una serie di fattori , tra i quali la possibilità di seguire visivamente, nella stampa per contatto, il processo di formazione dell'immagine arrestandolo al momento più opportuno. In quegli anni, tuttavia, era stato compiuto il progresso determinante che avrebbe portato inevitabilmente all'evoluzione ed all'affermazione del procedimento a sviluppo: l'impiego della gelatina per la preparazione di un'emulsione sen-

---

[17] L'aspetto ruvido era ottenuto aggiungendo all'emulsione particolari agenti, quali amido di riso e gomma lacca.

sibilizzata trattabile chimicamente in soluzione per evidenziare l'immagine latente prodotta da brevi esposizioni.

Lastre di vetro alla gelatina

Nel 1871 sul «British Journal of Photography» compariva un articolo di Maddox sull'impiego della gelatina e successivamente, a distanza di pochi anni, John Burges metteva in commercio "lastre di vetro a secco emulsionate con gelatina" basate sulla sensibilità alla luce del ioduro e del cloruro d'argento e sviluppate chimicamente. L'impiego della gelatina si sarebbe esteso al trattamento di altri supporti: carta e pellicole plastiche.

Carte gas-light

Carte baritate emulsionate con gelatina e cloruro o cloro-bromuro d'argento a trattamento chimico si diffusero nell'ultimo decennio del secolo scorso, in modo particolare nel settore amatoriale per la loro bassa sensibilità e l'idoneità ad essere utilizzate per la stampa a contatto. Si tratta delle così dette "carte gas-light". L'esposizione a contatto del negativo veniva fatta in camera oscura utilizzando lampade a gas; allontanata la luce si procedeva allo sviluppo.

Carte a sviluppo emulsionate con gelatina

Soltanto dopo il 1905 le "carte a sviluppo emulsionate con gelatina" ebbero modo di affermarsi sugli altri tipi. Baritate anch'esse (lo strato di barite era assente soltanto nelle carte prodotte tra il 1885 ed il 1895), erano sensibilizzate con bromuro d'argento. Più sensibili quindi delle gas-light, potevano essere usate per ingrandimenti (proiezione dell'immagine negativa ingrandita sul foglio) impiegando in camera oscura una sorgente di luce artificiale. Le stampe risultavano sostanzialmente neutre e non erano quindi necessarie le correzioni cromatiche apportate con viraggi all'oro così frequenti su tutti gli altri tipi di carte.

Carte di questo tipo sono ancora utilizzate e l'industria ne produce per il commercio una grande varietà soprattutto rispetto alla grammatura, all'aspetto superficiale ed alla tinta. Sono prodotte anche carte colorate che producono in chiaro e scuro un'immagine monocromatica. Le altre variabili pos-

sibili sono, naturalmente, la rapidità, la sensibilità spettrale ed il contrasto.

Negli anni '60 è iniziata la commercializzazione anche di un tipo di carta destinata ad renderne più rapido il trattamento, lavaggio compreso. Si tratta delle carte fotografiche RC ("resin coated") comunemente dette "plastificate". Il foglio di carta è rivestito da una plastica stabilizzata [18], generalmente polietilene; in tal modo l'assorbimento d'acqua è praticamente annullato e di conseguenza la penetrazione dei liquidi di trattamento (sviluppo e fissaggio). Questo significa che per il lavaggio finale, necessario per eliminare dall'emulsione e dal supporto i prodotti chimici residui (alcuni dannosi per la stabilità dell'immagine), possono essere usati tempi più brevi (a parità di altre condizioni) che per le carte al bromuro tradizionali. Una distinzione esiste tra le due facce del foglio plastificato: quella destinata a ricevere l'emulsione è trattata con resina pigmentata con funzione analoga a quella del solfato di bario, in alcuni casi anche di tinta.

È di facile intuizione il fatto che il trattamento incrementa la resistenza ad umido della carta, ne stabilizza le dimensioni anche al variare delle condizioni ambientali, evita fenomeni di "imbarcamento" ed arricciamento del foglio dovuti nei tipi tradizionali al differente grado di assorbimento dell'umidità da parte delle due facce, una soltanto delle quali è tratta con l'emulsione fotografica.

Pellicole in bianco e nero

Le "pellicole fotografiche in bianco e nero" sono, ormai da tempo, di uso comune. La grande facilità di impiego, certamente aumentata dalla diffusione di fotocamere automatiche, e la qualità eccellente delle pellicole 35 mm in rullo hanno indubbiamente contribuito all'affermazione della fotografia in diversi campi (documentazione, architettura, pubblicità, arte, giornalismo, ecc.). Nel settore della conservazione dei beni archivistici e librari le pellicole fotografiche hanno finora rappresentato un supporto, se non ideale, certamente eccellente di riproduzione, al quale sono stati affidati per anni i compiti di copie di sicurezza e di sostituzione degli originali nella consultazione. Un mezzo di sicurezza e di conservazione quindi relativamente economico, affidabile, fedele, stabile e durevole. Queste qualità, che ancor oggi fanno in modo che il micro-

[18] La stabilizzazione serve a mantenere la flessibilità del film e ad evitare che si formino screpolature.

film possa ancora competere, almeno sotto alcuni aspetti[19], con la riproduzione digitale, sono state però il risultato di una continua evoluzione sia dei supporti sia dell'emulsione.

Affidabili non furono certamente, infatti, le prime pellicole, prodotte con un supporto instabile ed infiammabile: il nitrato di cellulosa. Questo fu il primo film flessibile utilizzato per materiali fotografici, dapprima per la preparazione artigianale di lastre, verso gli ultimi anni '80 (sec XIX) per la loro produzione industriale. Nel 1888 furono prodotte da John Carbutt le pellicole di "celluloide" e nel 1889 altre furono commercializzate dalla Kodak per impiego fotografico e cinematografico. Soltanto nel 1923 la stessa Kodak rese disponibili sul mercato pellicole cinematografiche su un supporto diverso, l'acetato di cellulosa; altri esteri misti della cellulosa (propionato-acetato, acetato-butirrato) furono sperimentati in seguito, ma l'abbandono del nitrato avvenne soltanto con la produzione del triacetato di cellulosa nel 1948. Altri supporti, quali il cloruro di polivinile, il polistirene ed il policarbonato hanno avuto impiego limitato. È del 1955 la produzione del tereftalato di polietilene, molto stabile nel tempo, eccellente dal punto di vista meccanico e soggetto a variazioni dimensionali assolutamente inferiori alle altre materie plastiche prima menzionate.

Il supporto è trattato industrialmente con un'emulsione fotografica che per la sua composizione generale potremmo, a questo punto della breve rassegna, definire "classica": gelatina-alogenuro d'argento (gelatina-argento dopo lo sviluppo ed il fissaggio). Ciò non significa, però, che non ci sia stato nel settore un progresso scientifico, peraltro tutt'altro che trascurabile, bensì che le innovazioni sono avvenute con continuità senza stravolgere il sistema, con il risultato certamente positivo di renderlo sempre più affidabile.

La sensibilità spettrale delle pellicole, che in primo luogo dipende dal tipo di alogenuri presenti, è stata estesa dall'aggiunta di sensibilizzanti; sono state così prodotte pellicole sensibili soltanto alla regione del blu, altre alle regioni del blu e del verde (ortocromatiche), altre ancora a tutto lo spettro visibile (pancromatiche) ed infine all'infrarosso (fino a circa 900 nm ed oltre). Per quanto

---

[19] Il microfilm è l'unico prodotto di sicurezza, idoneo a sostituire gli originali in caso di perdita, avendo una stabilità di qualche centinaio d'anni se prodotto correttamente e conservato in modo idoneo. A questo proposito si vedano anche H. WEBER-M. DRR, *Digitisation as a Method of Preservation*, Amsterdam, European Commission on Preservation and Access, July 1997; P.Z. ADELSTEIN, *Permanence of Digital Information*, in *XXXIV International Conference of the Round Table on Archivi (CITRA), Budapest, Hungary, 6-9 October 1999-Session 4, Knowledge Development and Transfer*.

riguarda le radiazioni ultraviolette è opportuno notare che gli alogenuri d'argento sono ad esse sensibili, che la gelatina in cui sono dispersi però ha funzione di filtro assorbendo quelle con lunghezze d'onda inferiori a 210 nm e che funzione di filtro hanno anche gli obiettivi fotografici (assorbono radiazioni con lunghezza d'onda inferiore a 320 nm). Soltanto una parte dell'UV, pertanto quello più vicino allo spettro visibile, contribuisce alla formazione dell'immagine fotografica (nel caso delle pellicole per raggi X o gamma l'assorbimento indesiderato della gelatina viene contenuto riducendo lo spessore dell'emulsione e concentrando gli alogenuri in superficie).

Progressi sono stati ovviamente fatti anche rispetto alla rapidità nominale delle emulsioni, che può essere ulteriormente incrementata apportando opportune varianti al trattamento standard di sviluppo. Ciò significa, in pratica, poter utilizzare tempi di esposizione particolarmente brevi fermando immagini in movimento, oppure produrre immagini anche in scarse condizioni di illuminazione. E questo spesso ormai senza particolare perdita di definizione e variazione di contrasto! L'immagine già citata (il fotografo e la sua ingombrante e pesante attrezzatura da campo) sembra appartenere effettivamente non alla storia, ma alla preistoria della fotografia, eppure la continuità del sistema è assicurata, non ci sono stati salti: una di quelle antiche fotografie è facilmente stampabile ancora oggi, praticamente con attrezzature simili a quelle con cui il professionista realizza una stampa in bianco e nero da una moderna pellicola piana.

Fotografie a colori

Diverso è forse il discorso da fare per le fotografie a colori, pellicole e stampe. Nel caso specifico, effettivamente un salto c'è stato, un salto non indifferente se si pensa alle differenze tra i tentativi di superare i limiti dell'immagine in bianco e nero mediante viraggi e pitture a mano, oppure stampandola su supporti colorati monocromatici e gli attuali materiali fotografici. Anche in questo caso, però, l'innovazione non è stata fino in fondo uno stravolgimento della tecnica. I principi fondamentali sono rimasti gli stessi, all'emulsione sono stati aggiunti altri componenti, sono stati variati i bagni di trattamento ed altre cose ancora, ma il sistema fotografico ha conservato una certa continuità: impiego di sostanze fotosensibili, supporti trasparenti o opachi, poche variazioni di formato, compatibilità delle attrezzature con i diversi formati, compatibilità delle camere fotografiche sia con il colore sia con il bianco e nero e via dicendo.

Sintesi additiva. – La fotografia a colori trova il suo fondamento negli studi, avviati fin dall'inizio del secolo scorso, sulla teoria del colore inteso come sensazione, ovvero come fenomeno psicofisico. Da quelle premesse derivò la possibilità di creare i colori mediante la "sintesi additiva" dei tre colori primari. A rigore si dovrebbe risalire alle idee e gli studi di Isaac Newton, di Leonardo Da Vinci, Thomas Young, von Helmholtz, Johann Seebeck, Edmond Bécquerel, Niépce de Saint-Victor; si può, tuttavia, affermare che le basi della fotografia a colori siano dovute in pratica al fisico James Clerk Maxwell il quale annunciò i principi della fotografia a colori per sintesi additiva e ne diede una prima dimostrazione nel 1861. In breve, il procedimento consisteva nell'esporre in successione con lo stesso soggetto tre lastre bianco e nero al collodio. Le tre lastre venivano quindi proiettate contemporaneamente su un unico fuoco in modo tale che le tre immagini si sovrapponessero perfettamente. Per ogni lastra si impiegava un filtro che era interposto tra la sorgente luminosa e la lastra stessa; il filtro era dello stesso tipo di quello utilizzato per la ripresa. La risultante del procedimento era un'immagine a colori simile a quella originale. La fedeltà cromatica era limitata, tra l'altro, dal tipo di emulsione a quel tempo disponibile che non era sensibile a tutto lo spettro visibile. Le pellicole ortocromatiche in bianco e nero furono, infatti, disponibili soltanto nel 1873 con la scoperta di H. V. Vogel dell'effetto di sensibilizzazione spettrale dell'emulsione al verde da parte di sostanze coloranti.

Sintesi sottrattiva. – Il principio della "sintesi sottrattiva" è dovuto a Louis Ducos du Hauron che lo rese pubblico nel 1862. Nel 1868 Hauron mise a punto un metodo di ripresa a colori indiretti utilizzando tre filtri, uno verde, uno violetto ed uno arancio; Hauron utilizzò un metodo di stampa a colori complementari con pigmenti tipografici giustapposti a registro.

Metodo interferenziale. – Tra le tappe più importanti del progredire delle conoscenze e della tecnologia del processo fotografico a colori si ricorda il processo di Gabriel Lippmann, premio Nobel per la fisica, anche se esso non risultò poi di pratico impiego. Il "metodo interferenziale" di Lippmann (1861) era un metodo diretto che non impiegava coloranti o pigmenti, ma si basava sul fenomeno di interferenza della luce una lastra fotografica di vetro pancromatica era posta a contatto con una superficie perfettamente specchiata formata da uno strato di mercurio; i raggi luminosi emessi o riflessi dalla scena formavano un'immagine latente soltanto quando il risultato dell'interferenza era diverso dall'annullamento reciproco delle lunghezze d'onda interferenti; in corrispondenza dei diversi gradi di rinforzo, lo sviluppo metteva in evidenza un segno che variava per

intensità e selettività delle lunghezze d'onda. Per riprodurre l'immagine originale a colori, la lastra veniva posta a contatto con uno specchio ed illuminata; in tal modo, sempre per il fenomeno dell'interferenza, attraversavano la lastra in direzione dell'osservatore soltanto quelle lunghezze d'onda che corrispondevano ai colori originali.

Autocromia. – Il primo processo praticamente utilizzabile fu quello brevettato nel 1907 dai fratelli Auguste e Louis Lumière, già inventori del cinematografo ed autori di cromolitografie colorate ottenute con il metodo di Lipmann; il processo, noto come "autocromia", si basava sul principio additivo e permetteva di operare su una sola lastra ricorrendo ad un solo scatto, istantaneamente. Con l'autocromia furono prodotte diapositive caratterizzate da una certa granulosità dovuta alla fecola di patate colorata rosso-arancio, giallo-verde e blu-violetto utilizzata come retino; le autocromie producevano immagini a colori con dominanti blu e viola. L'autocromia fu nota anche come tricromia a mosaico per l'effetto dovuto ai grani di fecola in tre colori.

Copulanti cromogeni. – Successivamente, tra il 1910 ed il 1930 furono sperimentati numerosi processi di fotografia a colori. In particolare, nel 1912 Rudolph Fisher e H. Siegrist brevettarono un sistema che impiegava una pellicola a colori con tre strati, ciascuno dei quali sensibile ad uno dei colori primari; la pellicola, la prima "monopacco a colori sottrattiva", incorporava "copulanti cromogeni", lo sviluppo era "cromogenico".

Come è noto, la cinematografia è strettamente correlata alla fotografia: il cinematografo, inventato dai fratelli Lumière, deriva da esperimenti con immagini fotografiche che non ci soffermeremo qui a ricordare, menzionando soltanto a titolo di esempio la "cronofotografia" inventata da Etienne J. Marey nel 1882 per lo studio del movimento. Fu così anche per il colore: le innovazioni in campo fotografico furono spesso trasferite a quello cinematografico. Il metodo di Fisher e Siegrist fu applicato, con qualche modifica, alla produzione di pellicole cinematografiche amatoriali.

Pellicole e carte monopacco. – Nel 1935 Leopold Mannes e Leopold Godowsky Jr. in collaborazione con i laboratori di ricerca della Kodak inventarono, partendo dalle ricerche di Fisher, le "pellicole monopacco" Kodachrome: si tratta di pellicole a colori ad inversione che utilizzano il metodo sottrattivo con copulanti cromogeni inclusi in sviluppi separati. Un'industria tedesca, l'Agfa, che come la Kodak è ancora oggi uno dei principali produttori a livello internazionale di materiali fotografici, mise in commercio un'altra pellicola 35 mm

ad inversione con copulanti cromogeni inglobati nell'emulsione stessa, senza pericolo di migrazione da uno strato a quello adiacente.

Nel 1939 l'Agfa produsse un film a colori negativo che rendeva possibile un processo di stampa a colori negativo-positivo per impiego amatoriale utilizzando un'opportuna carta fotografica "monopacco" dell'Agfa stessa.

Kodacolor e Ektacolor. – Nel 1941 furono introdotte le pellicole negative a colori "Kodacolor" in bobina e le relative carte da stampa con copulanti cromogeni ancorati. Nel 1949 comparve il processo "Ektacolor" per pellicole piane per uso professionale tali da compensare le deficienze di stampa dei coloranti ciano e magenta; il processo fu esteso al settore amatoriale 35 mm.

Ektachrome. – Nel 1955 la Kodak commercializzò le pellicole 35 mm "Ektachrome". La comparsa nello stesso anno delle carte Ektacolor tipo C rese il processo di stampa Ektacolor tale da poter esser effettuato direttamente dai fotografi commerciali.

Polacolor e Cibachrome. – Nel 1963 la Polaroid introdusse il sistema "Polacolor" con materiale "autosviluppante" per stampe a colori basate sul metodo di "diffusione e transferimento", contemporaneamente comparvero il sistema "Cibachrome" basato sul processo di sbianca catalitico e la camera fotografica "Kodak Instamatic" con cartuccia di caricamento.

Polaroid. – È del 1972 il sistema "Polaroid SX-70" del tipo a diffusione e trasferimento integrale senza componenti da staccare e gettare. Nel 1976 la Kodak mise in commercio la camera "Pocket Instamatic" con pellicola 16 mm.

Trasferimento per diffusione. – Nel 1982 ancora la Kodak introdusse materiali a "trasferimento per diffusione" per la stampa a colori in camera oscura da negativi e; nel 1983, pellicole a colori (sempre a trasferimento per diffusione) del tipo a foglio unico (dopo il trattamento, il positivo poteva essere staccato via scartando il negativo ed il voluminoso materiale di supporto).

La Polaroid, nel 1983, mise in commercio pellicole diapositive 35 mm a trasferimento per diffusione.

Pellicole APS. – Pellicole in rullo di recente produzione utilizzabili soltanto con apposite fotocamere reflex o compatte. Il sistema è denominato APS, sigla che sta per Advanced Photo System. La pellicola comprende sia uno strato di alogenuri d'argento, sia uno strato magnetico; è alta 24 mm con perforazioni su

un solo lato, due per fotogramma (16,7x30,3 mm). È possibile selezionare in ripresa tre diverse proporzioni per la stampa: fotogramma pieno, panorama (rapporto tra i lati1:3) e classico (rapporto fra i lati 2:3); il numero dei fotogrammi dipende esclusivamente dalla lunghezza della pellicola.

LUCIANO RESIDORI

BIBLIOGRAFIA

Enciclopedia della chimica, Milano, Garzanti, 1998.
L. RESIDORI, *Evoluzione dei materiali fotografici,* in *Conservazione dei materiali archivistici e grafici,* a cura di M. REGNI e P.G. TORDELLA, Torino, Umberto Allemandi & C, 1999, pp. 223-242.
M. G. JACOB, *Il dagherrotipo a colori - Tecniche di conservazione*, Firenze, Nardini, 1992, pp. 41-54.
S. RICHTER, *L'arte della dagherrotipia*, Milano Rizzoli, 1989.
G. FOCH, *Il segreto della chimica*, Milano, Longanesi & C, 1999, pp. 216-233.
J.I. SOLOV'EV, *L'evoluzione del pensiero chimico dal '600 ai giorni nostri*, Milano, Mondadori, 1976.
H. WEBER-M. DRR, *Digitisation as a Method of Preservation*, Amsterdam, European Commission on Preservation and Access, July 1997.
P.Z. ADELSTEIN, *Permanence of Digital Information*, in *XXXIV International Conference of the Round Table on Archivi (CITRA), Budapest, Hungary, 6-9 October 1999-Session 4, Knowledge Development and Transfer.*
Almanacco fotografare, 1998, p. 134.
T. FELDVEBEL, *The Ambrotype Old & New*, N.Y., Graphic Arts Research Center- Rochester Institute, 1980.
H. GERNSHEIM, *Storia della fotografia*, Milano, Frassinelli, 1966.
J. HAFFEY-J. SHILLEA, *The Platinum Print*, Graphic Arts Research Center-Rochester Institute of Technology, 1979.
T.H. JAMES, *Notes on the History of Photographic Sensitivity: Serendipity and Personal Recollections*, in «Journal of Imaging Science» vol. 29, n. 2, 1985, pp. 45-51.
F.W.H. MUELLER, *Progress in Emulsion Technique Since 1945*, in «Photographic Science and Engineering» vol. 6, n. 3, 1962, pp. 166-169.
E. OSTROFF, *Pioneers of Photography - Their Achievements in Science and Technology*, SPSE, 1987.
J.M. REILLY, *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*, Eastman Kodak Company, 1986.

J.M. REILLY, *The Albumen & Salted Paper Book - The History and Practice of Photographic Printing 1840-1895*, N.Y., Light Impressions Corporation.
E. THEISEN, *The History of Nitrocellulose as a Film Base*, in JSMPE, mar. 1933, pp. 259-262.
R.A. WEINSTEIN-L. BOOTH, *Collection, Use, and Care of Historical Photographs*, Nashwille, American Association for State and Local History, 1977.
M. WIESENTHAL, *Storia della fotografia*, Novara, Istituto Geografico De Agostini, 1983.
A.I. WOODWARD, *The Evolution of Photographic Base Papers*, in «Journal of Applied Photographic Engineering», vol. 7, n. 4, 1981, pp.117-120.
I. ZANNIER, *L'occhio della fotografia,* Roma, La Nuova Italia Scientifica, 1988.
INTERNATIONAL CENTRE OF PHOTOGRAPHY, *Enciclopedia of Phoyography*, N.Y., Pound Press Book-Crown Publishers Inc., 1984.
B. LAVEDRINE, *La conservation des photographies*, s.l., Press du CNRS, 1990.
L. SCARAMELLA, *Fotografia-Storia e riconoscimento dei procedimenti fotografici*, Roma, De Luca, 1999.



1. Dagherrotipo (originale concesso da Karen Einaudi).



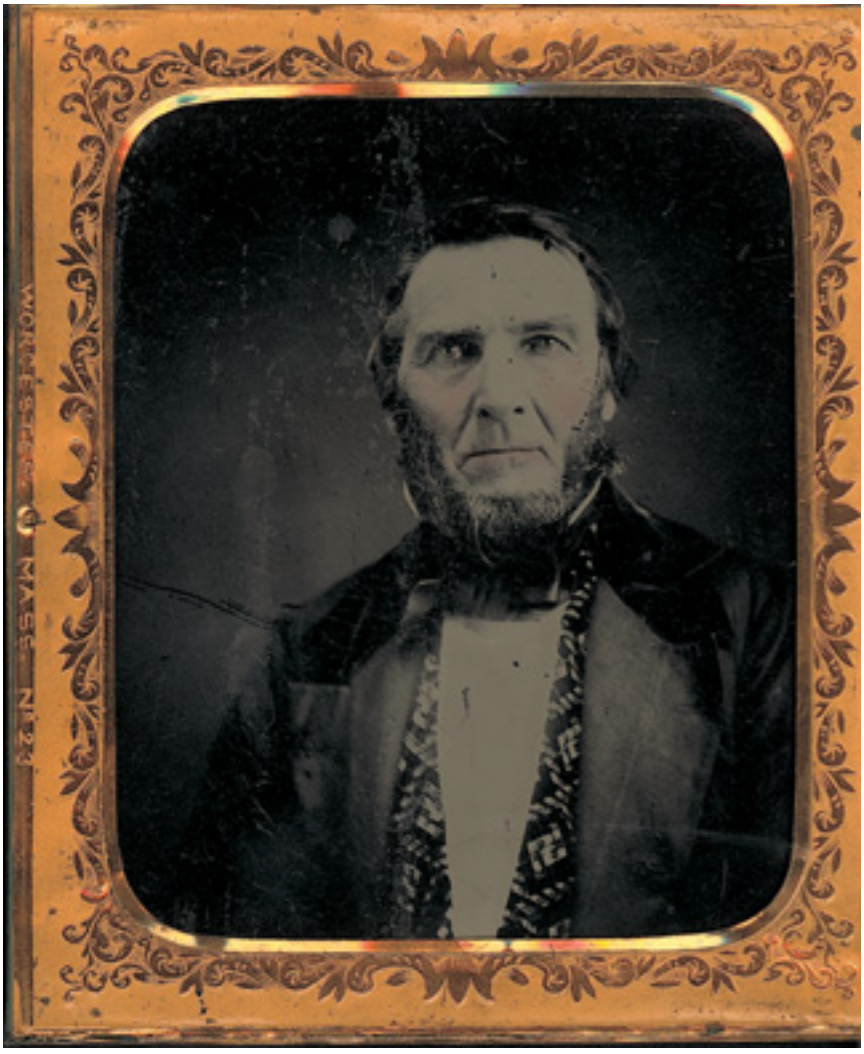
2. Dagherrotipo. Ritratto di uomo (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 6086, Fondo Lanfiuti-Baldi).



3. Dagherrotipo. Ritratto di uomo con barba (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 6031, autore anonimo, Fondo Lanfiuti-Baldi).



4. Ambrotipo (originale concesso da Ezio Conte).



5. Ambrotipo colorato. Ritratto di uomo (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 6091, autore anonimo, Fondo Lanfiuti-Baldi).



6. Ferrotipo (originale concesso da Fulvio Santus).



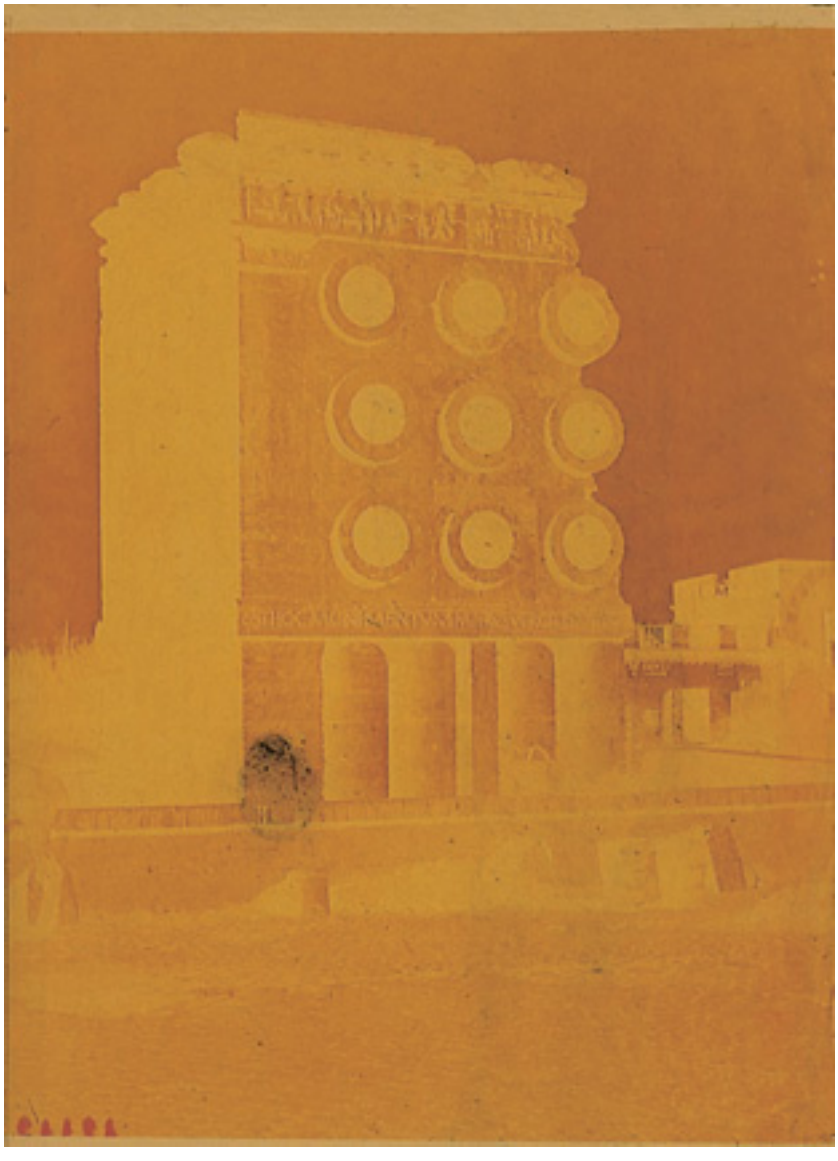
7. Particolare di un ferrotipo (originale concesso da Fulvio Santus).



8. Particolare di un ferrotipo (originale concesso da Fulvio Santus).



9. Ferrotipo. Ritratto di donna con 2 bambini (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 6231, autore anonimo, Fondo Lanfiuti-Baldi).



10. Calotipo (originale concesso dall'Istituto centrale per il catalogo e la documentazione).



11. Stampa al sale da calotipo. Domenico Induno, Giuseppe Bertini, Eleuterio Pagliano (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, stampa n. 16, autore Luigi Sacchi, proprietà dell'Accademia di Brera).



12. Stampa all'albumina.



13. Stampa all'albumina. Ritratto a mezza figura di giovane indiana (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 1224, Fondo Federico Peliti).



14. Albumine colorate: stereoscopie (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 154, 155, 156, Fondo Otello Rossi).



15. Stampa al collodio. Ritratto della moglie con le figlie (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 5481, Fondo Adolf Hireny-Hirschl).



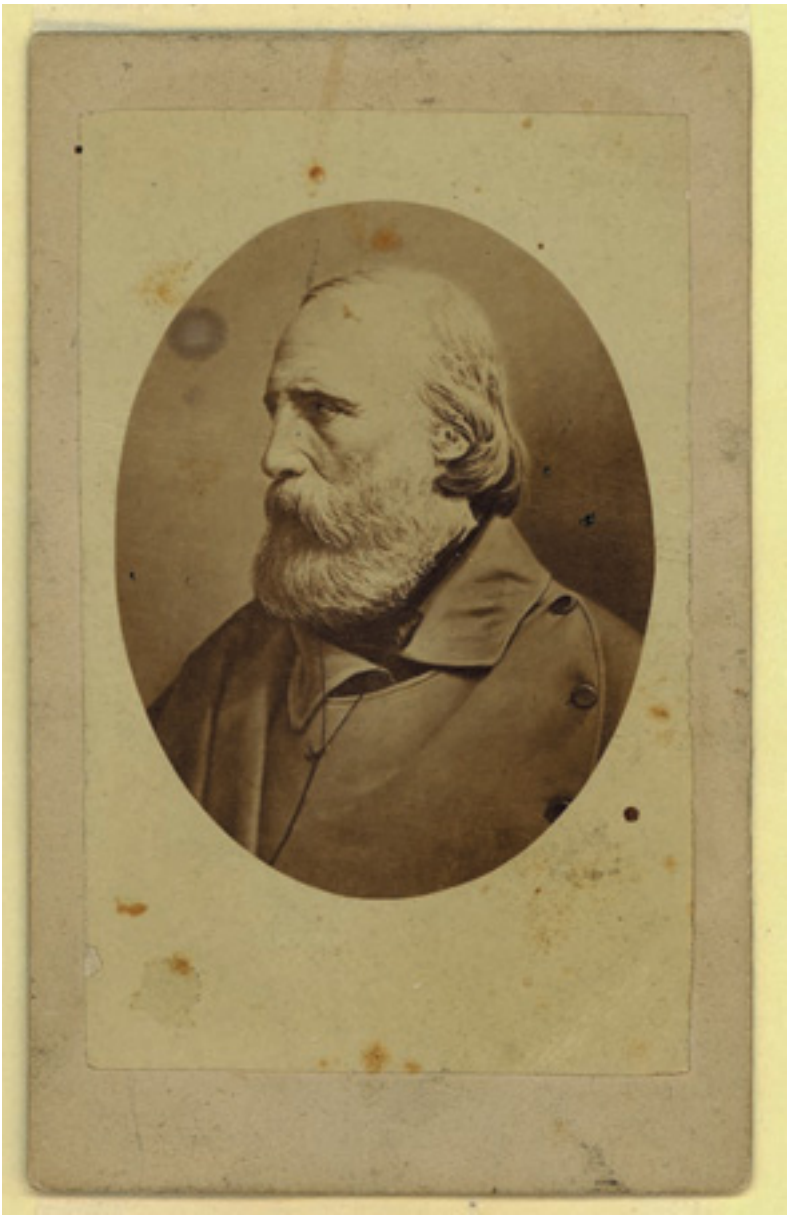
16. Stampe al citrato. Dioscuri al Quirinale (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 5666, 5667, Fondo Adolf Hireny-Hirschl).



17. Stampa al citrato. Veduta del Foro Romano (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 5546, Fondo Adolf Hireny-Hirschl).



18. Stampa al citrato. Gruppo di bambini (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 5482, Fondo Adolf Hireny-Hirschl).



19. Carta da visita: Giuseppe Garibaldi (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 183, autore anonimo, Fondo Coppola Fabrizy).



20. Pellicola piana di celluloide (Fondazione Italiana per la Fotografia).



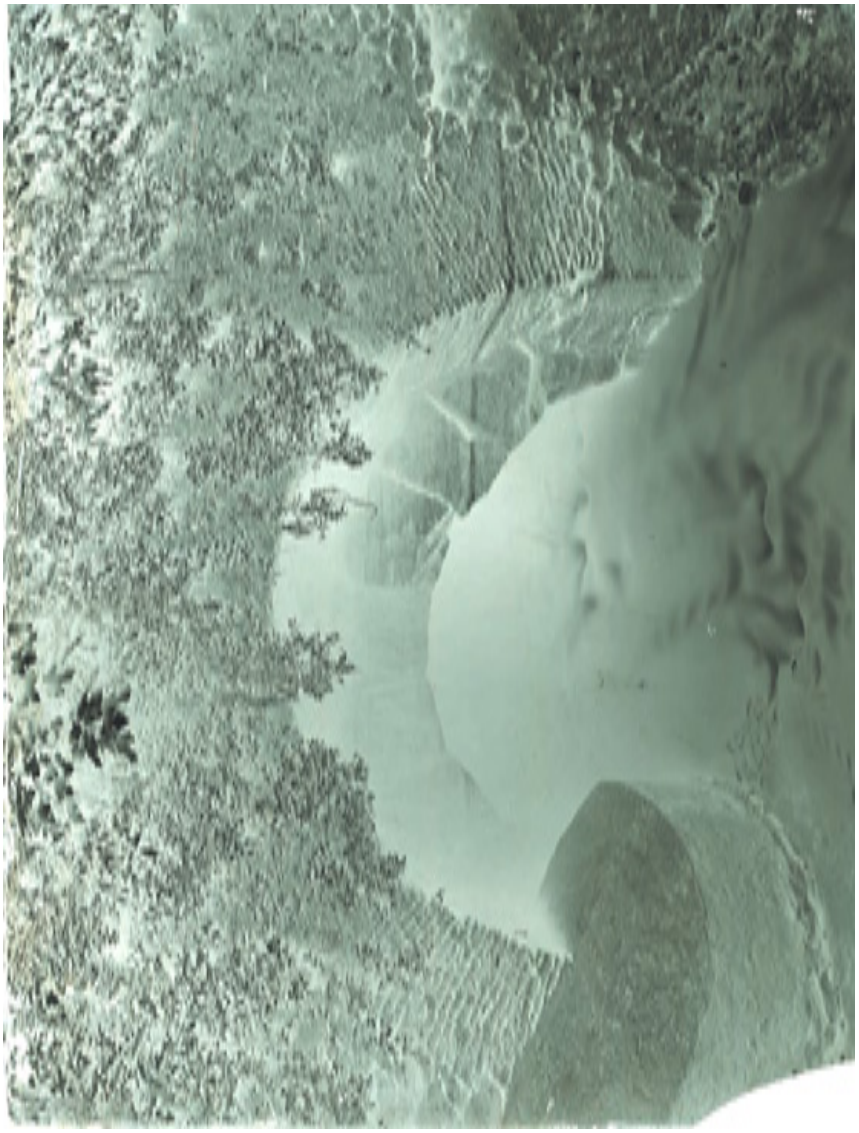
21. Pellicola piana di celluloide (Fondazione Italiana per la Fotografia).



22. Lastra di vetro al collodio. Roma, Cimitero monumentale al campo Verano (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 798, Fondo Vasari).



23. Lastra di vetro al collodio. Roma, giardino pubblico sul monte Pincio, fontana del Mosè (riproduzione in trasmissione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 945, Fondo Vasari).



24. Lastra di vetro al collodio. Roma, Cloaca Massima, antico condotto sotterraneo costruito da Tarquinio Prisco (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 941, Fondo Vasari).



25. Lastra di vetro con emulsione in gelatina (riproduzione effettuata e concessa dall'Istituto nazionale per la grafica, n. inv. cat. 2935, Fondo Vasari).



26. Lastre di vetro emulsionate con gelatina (Archivio del Club Alpino Italiano - Sez. di Roma; riproduzione di C. Fiorentini).



27. Diapositiva su lastra di vetro emulsionata con gelatina (Archivio del Club Alpino Italiano - Sez. di Roma; riproduzione di C. Fiorentini).



28. Album fotografico (archivio privato Massimo Berucci; riproduzione di C. Fiorentini).



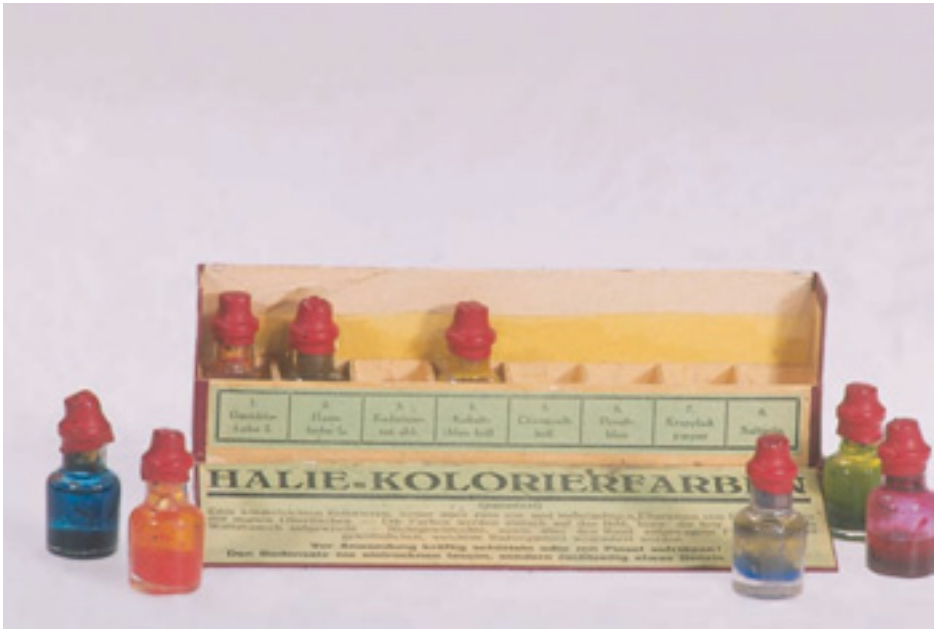
29. Carta a sviluppo emulsionata con gelatina e colorata a mano (archivio privato Massimo Berucci; riproduzione di C. Fiorentini).



30. Carta a sviluppo emulsionata con gelatina e colorata a mano (archivio privato Massimo Berucci; riproduzione di C. Fiorentini).



31. Carta a sviluppo emulsionata con gelatina e colorata a mano (archivio privato Massimo Berucci; riproduzione di C. Fiorentini).



32. Confezione di coloranti per stampe fotografiche (archivio privato Massimo Berucci; riproduzione di C. Fiorentini).

Struttura e composizione dei materiali fotografici

Si è avuto modo di vedere, nella precedente rassegna sulla storia dei materiali fotografici, che una fotografia è costituita da almeno due elementi: il supporto e la sostanza fotosensibile. La struttura e la composizione sono nella maggior parte dei casi, però, più complesse. Si ricorda, ad esempio, l'impiego di sostanze leganti (collodio, albumina, gelatina), dell'emulsione fotografica (dispersione di alogenuri d'argento in gelatina), il ricorso al viraggio chimico ed alla colorazione manuale, l'utilizzo di sensibilizzanti per aumentare la rapidità, di sensibilizzanti spettrali e di coloranti, dei trattamenti con barite, resine, strati protettivi ed antialo. Questa complessità consiglia di affrontare l'argomento secondo l'ordine seguente:

- supporti;
- leganti;
- sostanze fotosensibili;
- emulsioni fotografiche;
- antialo;
- viraggi;
- colori, pigmenti e coloranti.

Supporti

Metalli

I supporti dei dagherrotipi e dei ferrotipi sono metallici; nel primo caso si tratta di rame argentato, nel secondo di ferro verniciato.

L'impiego dei metalli come supporto dell'immagine ha prodotto fotografie certamente resistenti all'urto (si pensi per confronto alla fragilità delle lastre di vetro), ma non per questo necessariamente stabili e durevoli: l'immagine del dagherrotipo è forse tra le più delicate e quella del ferrotipo può essere irrimediabilmente danneggiata dalla ruggine[1] che si forma sulla superficie del ferro sottostante alla vernice.

---

[1] È noto che il ferro forma la ruggine e che questa è composta da ossidi di ferro. Il modo più semplice per anticipare qui alcuni concetti sulla corrosione dei metalli è quello di partire dalla constatazione che, in natura, ne esistono pochi presenti non soltanto sotto forma di composti, ma anche

Metalli

Una definizione generalmente accettata è la seguente: *il metallo è una sostanza la cui resistività aumenta con la temperatura*. Infatti, la diminuzione della resistività con la temperatura si verifica soltanto nei semiconduttori (germanio e silicio). Definizioni a parte, una caratteristica comune a tutti i metalli è l'elevata conduttività elettrica. Tale proprietà si spiega con l'esistenza di un particolare tipo di legame tra gli atomi che costituiscono l'elemento, legame detto appunto "metallico": gli atomi formano un reticolo cristallino (sono cioè disposti nello spazio in modo ordinato) e, mentre i nuclei sono rigorosamente in posizioni fisse, gli elettroni di valenza, invece, sono liberi di muoversi. Questi elettroni, pertanto, non appartengono più a questo o quell'altro atomo, ma a tutto il reticolo (i nuclei sono legati tra loro dagli elettroni liberi) formando quello che viene comunemente indicato come un "mare di elettroni" o "gas elettronico" che lega tra loro i nuclei. È questo particolare tipo di legame che dà ragione del fatto che i metalli sono conduttori di elettricità: applicando un campo elettrico gli elettroni di valenza si muovono nella direzione del campo e costituiscono una corrente elettrica.
I metalli non sono soltanto buoni conduttori di elettricità, ma anche di calore; essi sono solidi (unica eccezione il mercurio), opachi, duttili, malleabili e lucenti. Peculiari caratteristiche meccaniche, riassumibili con con il termine di tenacità, li rendono resistenti alle sollecitazioni.

I metalli qui di interesse sono soltanto il rame *Cu*, l'argento *Ag* ed il ferro *Fe*. Nel seguito ed in un'altra parte, se ne prenderanno in considerazione anche altri (oro, platino ecc.), ma non in relazione ai supporti delle fotografie, bensì come trattamenti stabilizzanti dell'immagine o di variazione delle tonalità cromatiche.

Attenendosi per il momento all'oggetto (supporti), si da qualche notizia scolastica sul rame, l'argento ed il ferro (per altre nozioni si rimanda a testi di chimica e di chimica applicata ed industriale).

Dal punto di vista commerciale, l'argento è classificato tra i metalli nobili e preziosi ed il rame tra quelli pesanti; entrambi sono metalli non ferrosi. Il ferro e le sue leghe sono, invece, metalli ferrosi.

---

allo stato elementare: l'oro (Au), il platino (Pt), l'argento (Ag) ed il rame (Cu). Altri elementi metallici, invece, in natura esistono soltanto sotto forma di composti. Ciò significa che (in condizioni normali) i primi (in particolare l'oro ed il platino) sono più stabili e non tendono facilmente a reagire, mentre i secondi (ad esempio il ferro Fe) reagiscono con facilità con sostanze ossidanti. All'ossidazione della superficie può seguire la corrosione del metallo attraverso vari meccanismi.

Rame. – Il rame fa parte degli elementi di transizione. In natura è presente soprattutto sotto forma di composti (solfuri, ossidi e carbonati), ma si trova anche allo stato elementare.

Tra le proprietà si citano (oltre alla conducibilità termica ed elettrica, comuni a tutti i metalli) l'elevata resistenza alla corrosione, la facilità di lavorazione e la capacità di formare leghe con zinco (ottoni), stagno (bronzi), alluminio (bronzi di alluminio), nichel, berillio.

Si è detto che il rame ha una certa resistenza alla corrosione[2]; infatti, all'aria ed in assenza di umidità si ossida molto lentamente. In un'atmosfera umida, però, forma in superficie un film di ossido (ossido rameoso) che lentamente si trasforma in una patina verdastra di solfato basico di rame e carbonato basico di rame. La patina protegge il metallo sottostante da ulteriori attacchi. I processi di ossidazione menzionati non avvengono sul dagherrotipo poiché, in questo caso, la lamina di rame è ricoperta d'argento.

Il rame reagisce con gli alogeni e con l'acido solfidrico; si scioglie con gli acidi ossidanti (acido nitrico, acido cromico) ed in quelli non ossidanti se in presenza di acqua ossigenata; si scioglie, inoltre, in soluzioni acquose di ammoniaca, sali di ammonio e solfuri alcalini.

Rame	
simbolo	Cu
numero atomico	29
peso atomico	63,546
raggio atomico (nm)	0,128
raggio ionico Cu^{+} (nm)	0,096
raggio ionico Cu^{++} (nm)	0,072
potenziale elettrodico standard:	
Cu^{+}/Cu (V)	+0,521
Cu^{2+}/Cu (V)	+0,334
struttura cristallina: cubica a facce centrate	

[2] Vedi nota 1.

Argento. – L'argento si trova in natura allo stato elementare, in leghe con l'oro ed in alcuni minerali (argentite[3], pirargirite[4] e cerargirite[5]).

È un metallo nobile, prezioso. Le sue caratteristiche più note sono la lucentezza, la duttilità, la malleabilità, l'elevata conducibilità elettrica e termica, la resistenza alla corrosione.

Sulla superficie argentata può verificarsi il processo di solfurazione. L'anidride solforica presente nell'atmosfera provoca, in presenza di umidità, la formazione di una patina di solfuro d'argento.

L'argento è solubile a caldo in acidi ossidanti (acido nitrico, acido solforico), si amalgama anche a freddo con il mercurio, è attaccato da cianuri alcalini in presenza di ossidanti.

Argento	
simbolo	Ag
numero atomico	47
peso atomico	107, 868
raggio atomico (nm)	0,134
raggio ionico Ag^+ (nm)	0,113
potenziale elettrodico standard:	
Ag^+/Ag (V)	+0,799
struttura cristallina: cubica a facce centrate	

Ferro. – Il ferro ha proprietà ferromagnetiche (è attratto da un magnete, ma non mantiene il magnetismo); esso si trova raramente allo stato elementare, mentre è molto diffuso sotto forma di ossidi (ematite[6], magnetite[7], limonite[8], siderite[9],) dai quali viene estratto mediante reazioni di riduzione[10].

Oltre agli ossidi, del ferro sono noti altri composti binari (alogenuri ferrosi

---

[3] Ag_2S
[4] Ag_3SbS_3
[5] AgCl
[6] Fe_2O_3
[7] Fe_3O_4
[8] FeO(OH)
[9] $FeCO_3$
[10] $FeO + R \leftrightarrow Fe + RO - Q$ (R: sostanza riducente, -Q: reazione endotermica)

A prescindere dai processi siderurgici, il ferro si può ottenere dagli ossidi puri mediante la sua riduzione con l'idrogeno; può essere ottenuto anche da soluzioni dei suoi sali attraverso deposizione elettrolitica, oppure mediante la decomposizione termica di ferrocarbonile.

e ferrici[11], solfuri[12]), idrossidi[13], ferrati[14], silicati[15] e molti complessi, soprattutto ottaedrici[16].

Il ferro reagisce con l'acqua all'aria forma la ruggine, è attaccato da acido cloridrico e da acido solforico diluiti; non si scioglie in acido nitrico concentrato perché si forma uno strato protettivo compatto di ossido.

Il ferro è solubile negli acidi minerali diluiti, è attaccato dall'idrossido di sodio concentrato a caldo mentre è passivato da energici ossidanti (ad esempio, acido nitrico concentrato).

L'elemento difficilmente rimane allo stato elementare (Fe°), perché si ossida rapidamente all'aria in presenza di umidità dando luogo alla formazione di ossido idrato ferrico[17]: il ferro, cioè, "arrugginisce". La ruggine non offre protezione dall'ulteriore avanzamento del processo, poiché si stacca facilmente lasciando la superficie sottostante scoperta e, quindi, anch'essa esposta all'aggressione di atmosfere ossidanti.

Ferro		
simbolo		Fe
numero atomico		26
peso atomico		55,847
raggio atomico (nm)		0,124
raggio ionico Fe^{2+} (nm)		0,076
raggio ionico Fe^{3+} (nm)		0,064
potenziale elettrodico standard:		
	Fe^{3+} / Fe^{2+} (V)	0,771
	Fe^{2+} / Fe (V)	-0,409
struttura cristallina: cubica a corpo centrato		

Carta[18]

Nei calotipi il supporto di carta era piuttosto grezzo; non subiva, infatti, particolari trattamenti se non quello con il cloruro di sodio (necessario per produrre, in un secondo stadio, il cloruro d'argento fotosensibile in seguito alla reazio-

[11] FeF_2, F_3, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$ e FeI_2
[12] FeS, FeS_2
[13] $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$
[14] $NaFeO_2$, Na_2FeO_4, $NaFeO_2$, Na_2FeO_4
[15] $(SiO_4)^{4-}$, aggregato tetraedrico.
[16] Ad esempio ioni esacianoferrati (II) e (III).
[17] FeO (OH)
[18] Per quanto riguarda la struttura e la composizione della carta, la manifattura, la fabbricazione, le caratteristiche chimiche e tecnologiche si rimanda alla parte specifica in questo stesso volume.

ne con il nitrato d'argento) e quello con cera (per rendere i negativi traslucidi).

Per le stampe all'albumina la scelta del tipo di carta da utilizzare era meno casuale: si trattava in genere di carte di buona qualità prodotte con impasti di lino e cotone, sottili e con una superficie piuttosto liscia.

Le carte emulsionate ad annerimento diretto e le carte al bromuro emulsionate con gelatina venivano "baritate". Il "baritaggio", tuttora impiegato nella produzione delle carte fotografiche al bromuro, avviene nella macchina continua e consiste nel trattamento della superficie di una singola faccia del foglio di carta con solfato di bario [19].

Materie plastiche

Le materie plastiche utilizzate come supporto per l'immagine fotografica sono state diverse, a partire dall'instabile nitrato di cellulosa e finire (al momento) con il tereftalato di polietilene.

La definizione ("materie plastiche") deriva essenzialmente dalla capacità di scorrimento di questi prodotti quando si trovano allo stato fuso, comportamento detto, appunto, "plastico" [20].

Si tratta di sostanze organiche ottenute da prodotti naturali o di sintesi; possono essere suddivise in:

- "termoplastiche" (rammolliscono e conservano la scorrevolezza dopo il riscaldamento per diverso tempo);
- "termoindurenti" (subiscono reazioni chimiche alle temperature di lavorazione con conseguente reticolazione , rigidità e perdita della capacità di scorrimento).

Le materie plastiche possono essere anche distinte in base all'origine ed alla

---

[19] $BaSO_4$.

La barite è un prodotto naturale presente nelle rocce sedimentarie, ignee e metamorfiche che cristallizza nel sistema ortorombico, classe dipiramidale; essa è spesso associata con quarzo, calcite, siderite, celestina, selce, diaspro, rodocrosite ed altri minerali ancora.

Il solfato di bario è il composto precipitato per reazione di soluzioni acquose di solfuro di bario e solfato di sodio.

Il composto è altamente insolubile in acqua, solubile in acido solforico concentrato. Commercialmente è reperibile sia nella forma del minerale naturale (barite) sia come prodotto di precipitazione (solfato di bario).

[20] La plasticità è la proprietà di un corpo solido per la quale esso subisce modificazioni permanenti della forma o delle dimensioni quando è sottoposto a sollecitazioni al di sopra di un certo valore particolare (sforzo di snervamento); v. *Dizionario enciclopedico scientifico e tecnico italiano- inglese*, Bologna, Zanichelli, 1980.

struttura: [21]

- materie plastiche da sostanze naturali;
- materie plastiche classiche da condensazione di resina;
- materie plastiche da polimerizzazione;
- materie plastiche da prodotti intermedi plurifunzionali.

Le sostanze impiegate come materie plastiche differiscono tra loro per il tipo di "catene" che si formano durante i processi di polimerizzazione (fig. 1):

- lineari;
- ramificate;
- reticolate.

La struttura lineare consegue dall'unione tra loro di monomeri bi-funziona-

Termoplastiche	
poliolefine	polietilene (PE, polietilene reticolato VPE), copolimeri di etilene (EVA, EEA), polipropilene (PP), copolimeri del polipropilene, polibutene (PB), polimetilpentene (PMP)
polimeri del cloruro di vinile	cloruro di polivinile (PVC) e copolimeri
polimeri dello stirolo	polistiroli standard e copolimeri
polimeri fluorurati	politetrafluoroetilene (PTFE), copolimeri di tetrafluoroetilene-esafluoropropilene (FEP), copolimero terfluoroalcossi (PFA), copolimero etilene-tetrafluoroetilene (ETFE), polifluorovinilidene (PVDF), polifluoruro di vinile (PVF), ecc.
polimetil(meta)criliche	polimetilmetacrilato (PMMA), copolimeri di acrilonitrile (PAN), polimetacrilimmide
eteropolimeri	poliammidi (PA), poliuretani gommo-elastici (TPU), policarbonati (PC), poliacetali (poliossimetile POM), polialchilentereftalati (polietilentereftalato PET, politetrametilentereftalato (PTMT)
esteri cellulosici	inorganici (nitrato di cellulosa NC), organici (acetati di cellulosa CA)
	propionato di cellulosa (CP), aceto-butirrato di cellulosa (CAB)
eteri della cellulosa	etilcellulosa (EC), carbossimetilcellulosa (CMC)

vedi bibliografia:
SAECHTLING, *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1127-1206.

[21] H. SAECHTLING *Manuale delle materie plastiche*, Milano, Tecniche Nuove, 1983², pp. 4-6.

li, la struttura ramificata dalla reazione dei monomeri in più di due punti, quella reticolata (reticolo tridimensionale piuttosto compatto o a forma sferica) dalla reazione tra sostanze tri-funzionali (sostanze di partenza o prodotti intermedi).

Lo stato di aggregazione delle materie plastiche dipende da:

- struttura delle molecole;
- forze di coesione;
- temperatura.

Allo stato solido ed al di sopra del "punto di rammollimento", se le macromolecole formano sequenze chimicamente e stericamente regolari (polietilene, polipropilene, poliammidi), è possibile la costruzione di un certo ordine cristallino. La frazione cristallina ("grado di cristallinità") non raggiunge mai il 100% e coesiste con quella amorfa. Le zone cristalline, che di solito contengono molte imperfezioni, sono collegate a quelle amorfe da legami chimici: una stessa catena polimerica, infatti, può appartenere sia a zone diverse dello stesso cristallite sia a cristalliti diversi con evidenti funzioni di legame.

Tra struttura e caratteristiche tecnologiche dei polimeri cristallini intercorrono (schematicamente) le relazioni [22]:

- ad un aumento del peso molecolare corrisponde una riduzione del grado di cristallinità; la resilienza [23] e la resistenza a trazione [24] diventa elevata;
- ad una diminuzione del peso molecolare corrisponde un aumento del grado di cristallinità; la fragilità aumenta e la resistenza alla trazione diminuisce;
- se un polimero può essere prodotto sia allo stato cristallino sia amorfo, in quello cristallino possiede:

– maggiore opacità;
– maggiore durezza, rigidità, resistenza meccanica, resistenza ai solventi, temperatura di rammollimento;
– minore permeabilità ai gas;
– elevata fragilità e scarsa flessibilità (se troppo cristallini);

I polimeri amorfi, lineari o leggermente reticolati, possiedono le caratteristiche dello "stato vetroso" (fragilità, durezza e resistenza a rottura). Aumentando la temperatura, tali caratteristiche vanno progressivamente riducendosi, lo stato vetroso scompare e si passa alla condizione gommoelastica cui segue

---

[22] *Petrolio e petrolchimica, Plastomeri, Fibre, Elastomeri*, in A. GIRELLI - L. MATTEOLI - F. PARISI *Trattato di chimica industriale e applicata*, Bologna, Zanichelli, 1974, pp. 1140-1141.

[23] Capacità di un corpo teso, a causa di un grosso sforzo e di un basso modulo elastico, di riacquistare dimensione e forma.

[24] Massimo stress che un materiale soggetto a un carico di trazione può sopportare senza rompersi.

Termoindurenti	
resine a base di fenolo (PF), cresolo (CF), xilenolo e resorcina	novalacche, resoli
resine ureiche (UF) e melamminiche (MF)	
resine furaniche	
polimeri insaturi	normali, difficilmente infiammabili, resistenti alla corrosione, stabili ad idrolisi, saponificazione ed acidi, flessibili, resistenti a radiazioni UV
resine epossidiche	normali, stabili a caldo, flessibili, autoestinguenti
poliuretani (resine di isocianati)*	poliuretani reticolati
resine siliconiche**	
* i poliuretani lineari sono termoplastici; prodotti intermedi costituiscono gomme (carbossiliche uretaniche) ** sono materiali al limite delle materie plastiche (gomme siliconiche)	
vedi bibliografia: SAECHTLING, *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1127-1206.	

quella di liquidi viscosi. La temperatura al di sopra della quale inizia il cambiamento rappresenta il punto di transizione dallo stato vetroso ed è indicata come "*Tg*".

Per chiarire meglio il concetto, si può procedere in senso inverso, nel senso cioè della diminuzione della temperatura: l'esperienza insegna che tutti i polimeri possono essere raffreddati fino ad ottenere solidi che, come il vetro, sono fragili e si possono rompere con facilità.

A livello macromolecolare:

- per temperature superiori a Tg, ampie zone delle catene del polimero possono muoversi aggiustandosi allo stress;
- per temperature inferiori a Tg, frammenti delle catene sono bloccati al loro posto.

Ne consegue che, a livello macroscopico, le proprietà meccaniche di termoplastiche e materiali "cross-linked" variano per temperature prossime a quella di transizione vetrosa; il cambiamento è indicato dalla variazione di rigidità (modulo di elasticità) del materiale.

I termoindurenti induriti sono vetrosi a tutte le temperature (si ha un legge-

ro rammollimento soltanto prima della decomposizione).

Al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, le termoplastiche vengono considerate come fluidi, perché manifestano proprietà di scorrimento sotto l'azione di una forza. Esse diventano plastiche e possono cambiare di forma.

I materiali "cross-linked" sono tali per la presenza di legami "trifunzionali" che impediscono lo scorrimento impartendo rigidità al polimero; la rigidità aumenta con l'aumento della densità di questi legami. Al di sopra della temperatura di transizione vetrosa i polimeri cross-linked non possono pertanto fluire; possono, però, diventare gomme.

Il valore della temperatura di transizione vetrosa non è molto influenzata dal peso molecolare del polimero. Al di sopra di Tg, però, le proprietà fisiche del polimero cambiano in modo sensibile in funzione del peso molecolare:

- quando il peso molecolare è basso, al di sopra di Tg il polimero diventa rapidamente fluido;
- quando il peso molecolare è alto, al di sopra di Tg il polimero ha bisogno, per diventare fluido, di temperature ancora più alte.

L'impiego di una plastica dipende dalle sue proprietà [25]. Le proprietà variano intorno alla temperatura di transizione vetrosa [26] e di essa, quindi, bisogna tenere conto per la specifica applicazione.

La temperatura di transizione vetrosa delle termoplastiche solide amorfe è inferiore a 70°C [27].

Nitrato di cellulosa (CN). – Il nitrato di cellulosa [28] è stato il primo film plastico utilizzato in cinematografia e fotografia. È un estere inorganico della cellulosa, ottenuto trattandola con una miscela di acido solforico e acido nitrico [29]. Il prodotto (dinitroderivato) deve essere plastificato per trasformarlo da fibroso in termoplastico; gli si conferiscono così le proprietà necessarie all'impiego come film per cinematografia e fotografia. Il prodotto plastificato non è esplosivo, anche se resta altamente infiammabile [30].

Il termine commercialmente più noto è "celluloide" [31].

---

[25] Ad esempio, polimeri troppo rigidi possono rompersi sotto stress; polimeri troppo morbidi, in grado di fluire a temperature normali, possono trattenere la polvere.

[26] Oltre alla rigidità ci sono altre proprietà che variano intorno a valori di temperatura prossimi a Tg, quali l'indice di rifrazione, la gravità specifica e la resistenza all'impatto.

[27] In alcuni casi i valori sono più elevati; ad esempio, per il polimetilmetacrilato Tg=120°C.

[28] Il nitrato di cellulosa fu preparato per la prima volta da H. Braconnot nel 1832.

[29] Metodo sviluppato la prima volta da C.F. Schoniein nel 1847.

[30] L'infiammabilità è contenuta dall'aggiunta di fosfato di ammonio.

Nitrato di cellulosa (nitrocellulosa)

$R_{cell}\ (OH)_{3-m}\ (ONO_2)_m$

Preparazione

La nitrocellulosa si prepara trattando la cellulosa con acido nitrico in presenza di acido solforico ed acqua (50-60% H_2SO_4, 20-30% HNO_3, 15-20% H_2O); segue l'eliminazione dell'acido in eccesso, la stabilizzazione, il lavaggio, la sbianca e la disidratazione. Come plastificante si usa la canfora che viene mescolata con la nitrocellulosa lasciata umida di alcool (il prodotto plastificato prende il nome di celluloide).

$$R_{cell}\ (OH)_3 + mHNO_3 \leftrightarrow R_{cell}(OH)_{3-m}(ONO_2)_m + H_2O$$

cellulosa — acido nitrico — nitrato di cellulosa — acqua

Tipi

Le nitrocellulose possono essere divise in tre tipi:

1a) celluloide, materia plastica molto infiammabile ottenuta dalla gelatinizzazione con canfora del nitrato di cellulosa (dinitroderivato, contenuto di azoto 10,5-11%); densità apparente 1,38 g/cm^3; Tg 70°C;

1b) nitrocellulosa solubile in estere (contenuto di azoto 11,8-12,2%);

1c) fulmicotone (contenuto di azoto 13,0-13,6%), nitrocellulosa esplosiva ad alta nitrazione usata per la preparazione di propellenti;

2) acetilcelluloide (prodotto a base di acetato di cellulosa), non infiammabile; densità apparente 1,30 g/cm^3; Tg 70°C;

3) propionilcelluloide (prodotto a base di propionato di cellulosa), difficilmente infiammabile.

vedi bibliografia:
SAECHTLING, *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1127-1206; FENGL, *Inorganic esters*, in KIRK-OTHMER , *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, 4th ed., John Wiley & Sons, pp. 529-540.

La celluloide non è più da tempo impiegata nel campo fotografico, principalmente perché l'infiammabilità è in evidente contrasto con le caratteristiche di stabilità desiderate [32].

Acetati di cellulosa (CA). – L'acetato di cellulosa è anch'esso un derivato del-

[32] La celluloide fu scoperta dai fratelli H.Yaitt nel 1869, i quali la brevettarono l'11 luglio 1870.

[33] Le caratteristiche chimico-fisiche dei film di sicurezza idonei alla conservazione di archivio a lungo termine sono oggetto di raccomandazioni specifiche da parte di organismi nazionali (UNI) ed internazionali (ISO). La celluloide è rigorosamente esclusa.

la cellulosa, ma, diversamente dal nitrato, è un estere organico, come il triacetato e gli altri esteri misti descritti più avanti. Per la reazione con la cellulosa (esterificazione) si utilizza l'anidride acetica. Nella preparazione sono impiegate sostanze diluenti (acido acetico, benzene) e catalizzatori (acido solforico).

Se l'esterificazione è totale, si ottiene il triacetato di cellulosa (acetato primario). Dalla parziale idrolisi del triacetato si ottiene il diacetato (acetato secondario).

In ogni caso, si tratta di termoplastiche non infiammabili, trasparenti e di durezza variabile in funzione della quantità di plastificante aggiunto.

Un'elevata estereficazione comporta un incremento della resistenza meccanica, della durezza superficiale, della stabilità alla deformazione al caldo e dell'assorbimento d'acqua. Il triacetato è molto resistente anche alla luce ed agli agenti atmosferici.

Altri esteri della cellulosa sono ottenuti impiegando, al posto della anidride acetica, le anidridi propioniche e butirriche: il propionato di cellulosa ed il butirrato di cellulosa. Queste sostanze hanno, rispetto agli acetati, minore sensibilità all'acqua, minore compatibilità ai plastificanti, maggiore resistenza meccanica, maggiore stabilità dimensionale ed alla deformazione a caldo.

Sono esteri misti l'acetato-butirrato e l'acetato-propionato di cellulosa

Acetato-butirrato di cellulosa (CAB). – L'acetato-butirrato di cellulosa si ottiene facendo reagire la cellulosa con una miscela di anidride acetica e butirrica. Può essere trasparente o opaco [33]. Il CAB ha, rispetto all'acetato di cellulosa, una maggiore stabilità dimensionale, resistenza meccanica, compatibilità con i plastificanti, resistenza agli agenti atmosferici e minore capacità di assorbimento d'acqua.

Propionato- acetato di cellulosa (CAP). – Il propionato-acetato di cellulosa è simile, per proprietà ed usi, all'acetato-butirrato.

---

[33] In questo caso, ovviamente, il prodotto non è utilizzabile per le pellicole fotografiche.

Acetati di cellulosa (acetilcellulosa) ed altri esteri organici misti della cellulosa (acetato-propionato, acetato-butirrato di cellulosa)

$$R_{cell}\ (OH)_{3-m}\ (CH_3\ COO)_m$$

Preparazione
La preparazione avviene per acetilazione della cellulosa (contenuto minimo di alfa- cellulosa 95,6%) con anidride acetica in presenza di catalizzatori (acido solforico) e solventi (acido acetico); la cellulosa deve essere rigonfiata o attivata prima della acetilazione per far reagire tutte le fibre.

$$R_{cell}(OH)_3 + m(CH_3CO)_2O \leftrightarrow R_{cell}\ (OH)_{3-m}\ (CH_3\ COO)_m + \\ +mCH_3COOH + H_2O$$

cellulosa + anidride acetica ↔ acetato di cellulosa + ac. acetico + acqua

L'acido acetico è del tutto o in parte sostituito con toluene, benzene o esano nel processo di acetilazione fibrosa, che consente di mantenere la struttura fibrosa della cellulosa. Per idrolisi parziale del prodotto primario (triacetato di cellulosa) si ottiene un prodotto secondario (acetato di cellulosa o diacetato) con l'eliminazione di alcuni gruppi acetati; l'idrolisi provoca degradazione con diminuizione della lunghezza delle catene polimeriche.
Gli esteri misti (acetato-propionato, acetato- butirrato) si preparano per esterificazione della cellulosa con anidride propionica o butirrica in miscela con anidride acetica, con metodi simili a quelli dell'acetato di cellulosa.

Tipi
I diversi tipi possono essere suddivisi in:
1) Triacetato di cellulosa (acetato primario); tasso di acetilazione 62,5% di acido acetico combinato; densità apparente 1,30 g/cm^3 (tipo 432), 1,27 g/cm^3 (tipo 435);
2) Diacetato di cellulosa (acetato secondario); tasso di acetilazione 53-55% di acido acetico combinato;
3) Acetato -propionato;
4) Acetato- butirrato.

vedi bibliografia:
SAECHTLING, *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1127-1206; S. GEDON-R. FENGL, *Organic esters*, in KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, 4th ed., John Wiley & Sons, pp. 496-529.

Cloruro di polivinile (PVC). – Il cloruro di polivinile è un omopolimero del cloruro di vinile. Il prodotto di polimerizzazione ottenuto in emulsione non è trasparente, quello ottenuto in sospensione è più trasparente ed assorbe di meno l'acqua.

Il PVC è difficilmente solubile, a meno che non sia stato sottoposto a post-clorurazione o macinazione; in quest'ultimo caso ha un punto di rammollimento più alto, circa 140°C invece di 80 °C.

Se il tenore di plastificante [34] è basso il prodotto è semirigido, se elevato le sue caratteristiche possono essere di tipo gommoso ed elastico.

Cloruro di polivinile (polivinilcloruro)

$(\text{-}CH_2\text{-}\ CHC_l)_n$

e copolimeri del cloruro di vinile

Preparazione

La preparazione avviene per polimerizzazione in emulsione, in sospensione o in massa del cloruro di vinile; nel primo caso s'impiegano *catalizzatori radicali* (acqua ossigenata, persolfato di potassio, perossidi organici, azocomposti ecc.), nel secondo iniziatori oleosolubili.

In base al tenore di plastificante il polimero può essere trasformato in gommoso, elastico o semirigido.

$nCH_2{=}CHCl \rightarrow \text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}$

cloruro di vinile → cloruro di polivinile

Tipi

I diversi tipi possono essere suddivisi in:

1) polimeri in emulsione E-PVC; densità apparente 1,38-1,39 g/cm^3;
2) polimeri in sospensione S-PVC; densità apparente 1,39-1,40 g/cm^3;
3) polimeri in massa M-PVC;
4) copolimeri del cloruro di vinile: cloruro-acetato di vinile, cloruro di vinile-cloruro di vinilidene, cloruro di vinile-acrilonitrile.

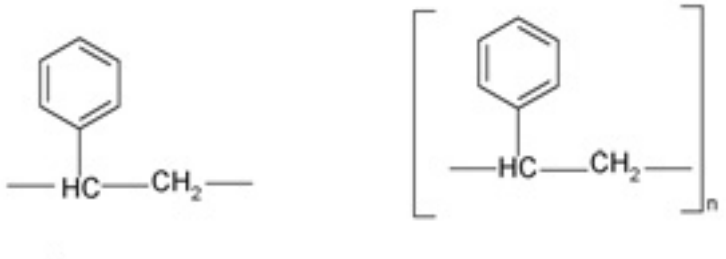
vedi bibliografia:
SAECHTLING, *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1127-1206; S. GEDON-R. FENGL, *Organic esters*, in KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, 4th ed., John Wiley & Sons, pp. 496-529.

Polistirene (PS). – Il polistirene (o polistirolo) è termoplastico; si ottiene dalla polimerizzazione (in massa, in sospensione,o in emulsione) dello stirene. Dalla polimerizzazione in massa si ricava un prodotto solido in blocchi che vie-

[34] Tricresilfosfato, ftalati.

ne poi frantumato e granulato, da quella in emulsione una polvere fine e, da quella in sospensione, perle. Il prodotto comune è amorfo, trasparente, duro, rigido, resistente alle sollecitazioni meccaniche. Esso ha scarsa capacità d'assorbimento d'acqua, è resistente alle sostanze corrosive inorganiche e possiede un'elevata stabilità dimensionale.

Esistono diversi copolimeri tra cui quelli con acrilonitrile (SAN), con butadiene (SB) e loro miscele. Prodotti particolari sono il polistirolo a forte allungamento, il polistirolo antiurto, il polistirolo termoresistente e quello lubrificato.



stirene polistirene

Polistirene (polistirolo)

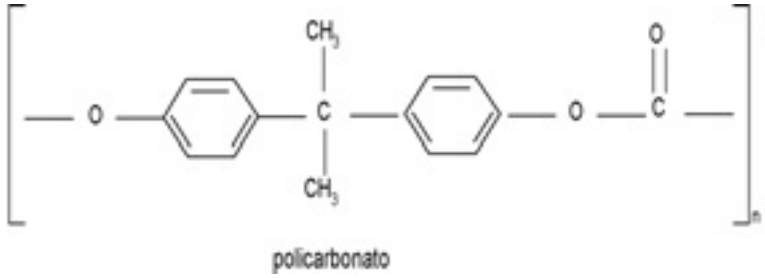
Preparazione
La preparazione avviene per polimerizzazione in soluzione, in emulsione, in sospensione o in massa dello stirene in presenza o in assenza di iniziatori (perossidi organici).

Tipi
I diversi tipi possono essere suddivisi in:
1) polistiroli standard (PS) a diversi gradi di polimerizzazione, trasparenti, lineari ed amorfi, densità apparente 1,04-1,05g/cm^3;
2) copolimeri con butadiene (SB) resistenti all'urto, non trasparenti; densità apparente 1,04-1,05 g/cm^3;
3) copolimeri con acrilonitrile (SAN); densità apparente 1,08-1,38 g/cm^3;
4) miscele di polimeri SB e SAN (Blends di ABS); densità apparente 1,03-116;
5) polimeri ottenuti per innesto dello stirene e dell'acrilonitrile su lattice di gomma sintetica;.
6) polistiroli termoresistenti (polimeri di stireni sostituiti (poli-alfa-metilstirene, policlorostireni), copolimeri dello stirene (copolimeri stirene/alfa-metilstirene).

vedi bibliografia:
SAECHTLING, pp. 190-198; *Petrolio e petrolchimica*, pp. 1168-1170; GEDON-FENGI.

Policarbonato (PC). – Il policarbonato è un poliestere aromatico lineare dell'acido carbonico. Il polimero ha una temperatura di transizione elevata (Tg 135 °C) che lo rende resistente al calore; resiste abbastanza bene anche al freddo (fino a circa -90°C).

Le caratteristiche meccaniche sono generalmente buone, la trasparenza e la lucentezza elevate, l'igroscopicità bassa. Buona è la resistenza agli agenti ossidanti e riducenti, agli idrocarburi alifatici, ai grassi, agli oli, ma non quella agli alcali ed ai solventi. Il policarbonato, nella opportuna formulazione, è resistente alla luce ed alle radiazioni ultraviolette.



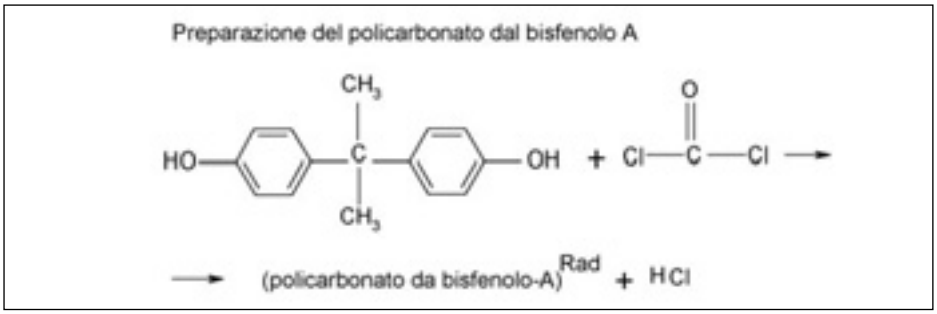
policarbonato

Policarbonato

Preparazione
La preparazione avviene per reazione del bisfenolo-A con fosgene, in presenza di piridina o di solventi che la contengono (la piridina ha diverse funzioni: di catalizzatore, di solvente e di quella di eliminare l'acido cloridrico che si forma). Il policarbonato si prepara anche per reazione di transesterificazione tra bisfenolo-A e il difenilcarbonato (diestere carbonico) in presenza di catalizzatori metallorganici.

Tipi
I policarbonati possono essere suddivisi in
1) policarbonati (PC) da bisfenolo-A; densità apparente (PC di base) 1,20 g/cm^3.
2) co-policarbonati con altri componenti bisfenolici.
3) leghe PC ed ABS (Bayblend) anche rinforzati.
I policarbonati possono essere stabilizzati (alla luce, alla fiamma, al calore).

vedi bibliografia:
SAECHTLING, pp. 241-244; *Petrolio e petrolchimica,* pp. 1178-1180; GEDON-FENGL.



Polietilene (PE). – Il polietilene si ottiene dalla polimerizzazione dell'etilene. È un polimero termoplastico con grado di cristallinità anche elevato, generalmente compreso tra il 40 ed il 95% (il grado di cristallinità dipende dal grado di ramificazione delle catene del polimero).

Il polietilene a bassa densità PE-LD (processo ad alta pressione) è formato da molecole ramificate (la cristallinità è circa del 60%).

Il polietilene ad alta densità PE-HD (processo a bassa pressione) è lineare, ha elevata cristallinità.

Con l'aumentare della densità (cioè con l'aumentare della linearità delle catene del polimero) aumentano la rigidità, la durezza, la resistenza alla trazione ed alla flessione, la resistenza al calore (punto di rammollimento) e la stabilità chimica, mentre diminuiscono la tenacità, la resistenza alla flessione, la permeabilità ai liquidi ed ai gas.

Anche il grado di polimerizzazione influisce sulle caratteristiche della plastica: con esso aumentano la resistenza all'urto, allo strappo e alla trazione, la corrosione per sollecitazione ed il punto di rammollimento.

Il polietilene presenta buona stabilità all'acqua, alle soluzioni saline, agli alcali ed acidi, ma non all'acido solforico fumante, all'acido nitrico concentrato e ad altri energici ossidanti. Considerata la tendenza all'invecchiamento per effetto della luce, nella fabbricazione si aggiungono piccole percentuali di nerofumo che aumentano la solidità.

Tereftalato di polietilene (PET). – Il tereftalato di polietilene è un polialchilentereftalato (poliestere). Il PET è un eteropolimero termpolastico sostanzialmente amorfo, ma può cristallizzare [35] se viene raffreddato lentamente, oppure se viene nuovamente riscaldato fino a 95-180°C. La temperatura di transizione vetrosa è compresa tra 70 e 80°C.

---

[35] Nella forma cristallina il punto di fusione è netto e compreso tra 250 e 265°C.

Polietilene (politene)

$$(\text{-}CH_2\text{ -}CH_2\text{ -})_n$$

Preparazione
Il polietilene si prepara per polimerizzazione dell'etilene con ossigeno, a caldo e sotto pressione.

$$\underset{\text{etilene}}{nCH_2=CH_2} \rightarrow \underset{\text{polietilene PE- LD}}{\text{- }CH_2\text{ - }CH_2\text{ - }CH_2\text{ - }CH_2\text{ - }CH_2\text{ - }CH_2}$$

Tipi
I diversi tipi possono essere suddivisi, per densità e proprietà, nei gruppi:
1) PE-LD (bassa densità, PE flessibile) è detto polietilene ad alta pressione (polimerizzazione secondo il processo ICI in fase gassosa, 2000 bar, 200°C). Il peso molecolare è compreso tra 20.000 e 50.000, la molecola è ramificata e la densità apparente è tra 0,92 e 0,93 g/cm^3;
2) PE-HD (alta densità, PE rigido) è detto polietilene a bassa pressione. Si ottiene come polimero in sospensione introducendo etilene in sospensioni di catalizzatori metallici misti il olio diesel. Il peso molecolare arriva a circa 250.000, e oltre 1.000.000 nel caso di PE- rigido; la molecola è prevalentemente lineare, la densità apparente è compresa tra 0,94 e 0,97 g/cm^3;
3) PE-MD (media densità): densità apparente circa 0,94 g/cm^3.

vedi bibliografia:
SAECHTLING, pp. 173-182.

Polietilentereftalato

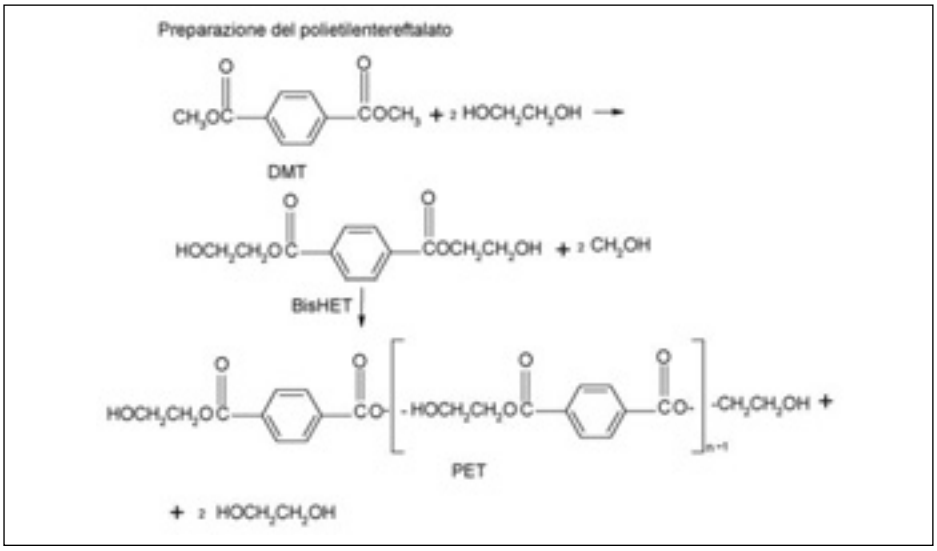
Preparazione
La preparazione avviene perreazione tra dimetiltereftalato (DMT) ed il glicole etilenico in eccesso ad alte temperature (circa 200°C) ed uno o più catalizzatori; il metanolo prodotto è distillato, spostando così la reazione verso destra. Un altro metodo è l'esterificazione diretta dell'acido tereftalico (TPA) con glicole etilenico.

Tipi
I diversi tipi possono essere suddivisi in:
1) tereftalati omopolimeri limpidi ed amorfi;
3) tereftalati rinforzati con fibre in vetro.
Il PET è un polialchilentereftalato, gruppo di poliesteri lineari di cui fa parte anche PBT o PTMT (polibutene o polietrametil- tereftalato).

vedi bibliografia:
SAECHTLING, pp. 244-247. D.M. CONSIDINE, *Chemical and Process Technology Enciclopedia*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, pp. 896-900.

Il tereftalato di polietilene contiene sempre unità di glicole dietilenico, a causa delle reazioni collaterali nel processo di fabbricazione in cui il teraftalato reagisce con il glicole etilenico). Il contenuto di glicole di etilene influenza il punto di fusione e la viscosità del prodotto fuso (a parità di peso molecolare e di temperatura): maggiore è il contenuto percentuale di glicole, minore è il punto di fusione e maggiore la viscosità.

Il PET possiede una bassissima ritenzione di umidità ed un'elevata resistenza alla maggior parte dei solventi: acidi deboli, sali inorganici, composti ossidanti, idrocarburi paraffinici, eteri, esteri, chetoni, acidi organici, composti aromatici, carburanti, oli minerali e grassi.



Vetro

Il vetro, materiale inorganico rigido e incompressibile, non ha una struttura cristallina netta, ma è un solido amorfo. Il suo stato è "metastabile", non di equilibrio. Pertanto, il vetro comune (formato da silicati) tende a diventare fragile ed opaco a causa del processo di cristallizzazione dei silicati stessi ("devetrificazione").

Il vetro non ha una temperatura di fusione definita (punto di fusione) poiché, in assenza di una struttura ordinata, non ci sono energie di legame specifiche tra file, pile, piani o ioni discreti: per riscaldamento, prima rammollisce e poi fonde gradatamente.

La fabbricazione avviene fondendo insieme una miscela omogenea di polveri costituite da ossidi di diversi elementi: SiO_2, CaO, Na_2O e Al_2O_3. Possono essere presenti anche B_2O_3, Fe_2O_3, PbO, K_2O. Questi ossidi sono tutti inorganici. Esistono anche vetri metallici elementari e organici.

Alla fusione segue il raffreddamento, che produce il solido rigido senza dare luogo a cristallizzazione (stato metastabile simile a quello di un liquido superraffreddato).

Il vetro può essere trasparente, traslucido o opaco. Con l'aggiunta di opportune sostanze (ossidi metallici o sali) si può impartire la colorazione desiderata. Gli ossidi (di ferro, manganese, cobalto, rame e di altri elementi) sono aggiunti nella massa fusa formando, con SiO_2, metasilicati. I sali, invece, si decompongono ed il metallo che si ricostituisce si disperde allo stato elementare in forma colloidale

I vetri possono essere classificati in:

- alla silice-calce-soda;
- al piombo;
- ai borosilicati;
- speciali.

Composizione di alcuni vetri commerciali

Composti o elementi	vetri silice-calce-soda	vetri borosilicati	vetri laser	vetri saldatura	vetri al piombo	vetri ceramica
SiO_2	+	+	+	+	+	+
Al_2O_3	+	+	+	+	+	+
B_2O_3		+		+		
Li_2O			+			+
Na_2O	+	+	+		+	
K_2O	+	+	+		+	
CaO	+	+	+			+
MgO	+	+	+			+
BaO		+		+		
ZnO				+		
PbO				+	+	
CuO				+		
Ni_2O_3			+			
CeO_2			+			
F_2				+		
ZrO_2 e TiO_2						+

Vetri colorati commerciali [36]	
colore	*sostanza colorante*
rosso	solfuro di cadmio, seleniuro di cadmio, ossido di rame, oro metallico
giallo	ossido di cerio con ossido di titanio
giallo-verde	ossido di cromo
blu-verde	ossido di ferro
blu	ossido di cobalto
porpora	ossido di neodimio
grigio	ossido di nichel con ossido di titanio
nero	ossidi di rame, cobalto, nichel e ferro in combinazione
ambra	solfuro di ferro
grigio selce o incolore	ossidi di selenio e cobalto

Leganti

Collodio

Il "collodio" è nitrato di cellulosa[37] depositato sotto forma di film (o di fibre) da una soluzione di etere e di alcool (le percentuali utilizzate dei due solventi sono state, ad esempio, 60% di etere e 40% di alcool). Contiene ioduro d'argento.

Il film sottile (depositato sulla lastra di vetro per evaporazione del solvente) è quasi incolore; è infiammabile. Il collodio è poco permeabile all'acqua, caratteristica questa che ha costituito un limite evidente nel suo impiego come emulsione fotografica: il processo a sviluppo, infatti, si basa sulla penetrazione e diffusione di prodotti chimici in soluzione acquosa nell'emulsione fotografica.

L'inconveniente (bassa sensibilità dell'emulsione) fu parzialmente superato aggiungendo al collodio sostanze idrofile e igroscopiche (ad esempio latte, miele, zuccheri, sciroppi, caramello, birra e gelatina) in grado di mantenere, almeno in parte, una struttura porosa anche a secco dopo l'evaporazione del solvente, con risultati, però, non molto soddisfacenti.

---

[36] Vetri da saldatura, vetri laser, vetri silice, vetri ceramiche e vetri colorati.

[37] Il termine "nitrato di cellulosa" è generico. Esso identifica una classe di composti polimerici derivati dalla cellulosa e caratterizzati dalla formazione di legami tra alcuni gruppi ossidrilici della cellulosa e l'acido nitrico (esteri inorganici della cellulosa). I composti possono differire per alcune proprietà a causa della diversa percentuale di azoto presente. Con i termini "pirossilina" e "cotone collodio" si identificano le nitrocellulose commerciali composte in prevalenza da nitrocellulosa, solubili in etere-alcool, acetone, acido acetico e prodotte per usi diversi da quelli connessi con la loro caratteristica infiammabilità. Gli esteri prodotti trattando il cotone (ma anche altre forme di cellulosa) con acido nitrico, usati anche come propellenti ed esplosivi (fulmicotone) sono detti nitrocellulosa (o nitrocotone).

Albumina

L'albumina è una proteina globulare solubile in acqua che coagula sotto l'effetto del calore a circa 65°C, denaturandosi. Oltre che dal calore, la precipitazione irreversibile è provocata anche da altri agenti, ad esempio da acidi e basi forti, alcooli e sali di metalli.

Proteine

"Le proteine sono molecole molto grosse, con un peso molecolare che varia da 10.000 a 1.000.000 e anche più. Esse sono il risultato della polimerizzazione sequenziale di composti con un peso molecolare di circa 100, che appartengono alla classe degli 'amminoacidi'. Tuttavia questi numerosissimi radicali appartengono solo a 20 specie chimiche diverse, presenti in tutti gli esseri viventi, dai batteri all'uomo (...).
Le proteine possono essere suddivise in due classi principali, in base alla loro forma generale:
A) le proteine 'filamentose', molecole molto allungate che, negli esseri viventi, hanno soprattutto una funzione meccanica alla stregua dell'attrezzatura di un veliero (...).
B) le proteine 'globulari', di gran lunga le più numerose e le più importanti dal punto di vista funzionale; in esse i filamenti costituiti dalla polimerizzazione sequenziale degli amminoacidi sono ripiegati su se stessi in modo estremamente complesso, conferendo loro una struttura compatta, pseudoglobulare" [38].

Come le altre proteine [39], l'albumina è costituita da amminoacidi legati tra di loro da legami ammidici ("peptidici") per formare "catene polipeptidiche". La "struttura primaria" è formata, dunque, dai polipeptidi e non è ramificata. Tuttavia, si usa la seguente distinzione: si chiama "catena principale" l'ossatura della macromolecola, formata dai gruppi amminici e carbossilici legati al carbonio alfa [40], mentre si chiamano "catene laterali" quelle parti variabili caratteristiche di ciascun amminoacido.

La disposizione delle catene polipeptidiche nello spazio ed il modo con cui esse si legano l'una all'altra definiscono la "struttura secondaria" dell'albumina.

Il gruppo peptidico è una struttura piana e rigida: non è possibile alcuna rotazione intorno al legame tra il carbonio del carbonile e l'atomo di azoto dell'unità peptidica. Non è così, però, per i legami che ci sono sia tra il carbonio

---

[38] J. MONOD, *Il caso e la necessità*, Milano, Mondadori, 1970, p. 180.

[39] Per le proteine vedi: A. POST BARACCHI-A. TAGLIABUE, *Chimica*, Torino, Lattes, 1990, pp. 493-495; R.T. MORRISON-R.N. BOYD, *Chimica organica*, Milano, Ambrosiana, 1970, 1163-1195.

[40] Il carbonio alfa è quello al quale è legato il gruppo carbossilico o amminico.

alfa ed il carbonio del carbonile, sia tra il carbonio alfa e l'atomo di azoto: intorno a questi legami c'è libertà di rotazione. Gli atomi, quindi, si possono disporre nelle tre dimensioni in una struttura definita ("conformazione"), alla quale peraltro è legata la specifica funzione biologica.

Le catene polipeptidiche sono piegate in modo da formare un'elica destrorsa ("alfa-elica"); l'esistenza di questa struttura è dovuta essenzialmente al fatto che le catene laterali sono molto voluminose. Tale conformazione è tipica dell'alfa-cheratina (lana, capelli, corna, unghie ecc.); è stabilizzata da legami idrogeno fra i gruppi NH e CO della catena principale.

Nel caso dell'albumina, costituente principale del bianco d'uovo (albume), sembra che all'alfa-elica sia da attribuire una funzione fondamentale. Risulta anche, però, che le catene non sono uniformi, che alcuni segmenti sono piegati ad alfa-elica o avvolti in fogli e che altri, invece, sono annodati e ripiegati in assestamenti irregolari dando luogo alla tipica struttura delle proteine pseudoglobulari (unità compatte con forme pseudosferoidali). Oltre ai legami idrogeno agiscono anche forze di attrazione o repulsione inter-ionica, forze di van der Waals e legami chimici dei gruppi disolfurici. Le parti idrofobe sono rivolte verso l'interno della proteina (globulare).

La denaturazione distrugge la forma propria della molecola e di conseguenza la sua attività biologica. È la proteina denaturata che costituisce l'emulsione fotografica. Infatti, nel processo di fabbricazione delle carte salate, l'albumina (preventivamente addizionata con cloruro di sodio o ammonio) veniva battuta a schiuma con conseguente parziale denaturazione e formazione di una fase liquida omogenea di minore viscosità, adatta all'impiego specifico. Denaturante era anche l'aggiunta di acidi (acido acetico) o di alcool. L'effetto di questi trattamenti era irreversibile; dopo 24 ore di riposo e una settimana in refrigeratore, il liquido omogeneo poteva essere utilizzato per trattare la carta.

Alla denaturazione contribuiva anche il trattamento di sensibilizzazione con la soluzione di nitrato d'argento. Il sale metallico provocava la coagulazione formando con la proteina un complesso insolubile, resistente ai trattamenti in soluzione (lavaggio, viraggio, fissaggio): albuminato d'argento.

Per finire, una nota ancora: alcune fabbriche, in particolare a Dresda, fecero ricorso a processi di fermentazione con batteri precedenti la flottazione, processi che duravano alcuni giorni ed avevano lo scopo di produrre carte più lucide.

L'albumina dei materiali fotografici differisce dal composto di origine e, di conseguenza, diverse sono anche le sue caratteristiche tecnologiche che, a livello macroscopico, riflettono l'esistenza di maggiori forze intermolecolari.

Gelatina

La gelatina (proteina idrosolubile) deriva dalla trasformazione del collageno per bollitura in acqua.

La struttura del collageno consiste in tre catene polipeptidiche intrecciate a formare un'elica a tre capi; la struttura è distrutta quando il collageno viene bollito con acqua (si rompono i legami idrogeno tra le catene e se ne formano altri con le molecole d'acqua). Per raffreddamento si forma il "gel" [41].

Il prodotto è di solito più pulito e puro delle altre colle perché il materiale di partenza (pelle, legamenti, tendini, ossa ecc.) viene accuratamente selezionato per dare polveri, tavolette, fiocchi, lamine o ritagli incolori (oppure leggermente gialli), trasparenti e friabili; la gelatina è solubile in acqua calda, glicerolo ed acido acetico, mentre è insolubile in alcool, cloroformio ed altri solventi organici.

La gelatina è un "colloide liofilo" (detto anche intrinseco o reversibile), cioè un sistema stabile costituito da particelle solide (colloide) disperse in acqua (solvente). A causa della sua stabilità, questo colloide ha un potere protettore dei "colloidi liofobi", quali sono appunto gli alogenuri d'argento: nei "sol" di gelatina gli alogenuri d'argento vengono mantenuti separati per la sua azione protettiva.

Le particelle colloidali di gelatina formano (se la temperatura è relativamente bassa e la concentrazione elevata) un'unica massa semirigida con l'acqua; la massa è molto viscosa. Il processo è reversibile.

La gelatina (indurita) deve il successo del suo impiego nel campo fotografico alle sue proprietà chimiche e fisiche; il successo si è protratto fino ad oggi perché nessun'altra sostanza [42] è risultata in grado di soddisfare, allo stesso modo ed allo stesso tempo, tutti i requisiti richiesti al legante costitutivo dell'emulsione fotosensibile sviluppabile chimicamente in soluzione.

---

[41] Il "gel" si ottiene per raffreddamento di un sol liofilo, qual'è appunto la gelatina. Il sol (termine che distingue le soluzioni colloidali da quelle vere) non deve essere troppo diluito. I gel si possono ottenere anche aggiungendo elettroliti a sol liofili. Le particelle colloidali formano un'unica massa semirigida con il solvente, inglobato nel reticolo di fibre polimeriche del colloide. Quello ottenuto dalla gelatina è un gel elastico, dal quale si rigenera il sol per aggiunta di acqua ed eventuale riscaldamento. Sull'argomento e sui colloidi in genere vedi: F. CACACE-U. CROATO, *Istituzioni di chimica*, s.n.t., pp. 301-305.

[42] L'uso del collodio, ad esempio, era condizionato dalla bassa sensibilità dell'emulsione. L'inconveniente non era affatto marginale, perché obbligava il fotografo a preparare il materiale fotografico poco prima del suo impiego. Lo strato di collodio, infatti, perdeva rapidamente la porosità con l'evaporazione del solvente; la penetrazione e la diffusione dello sviluppo nell'emulsione veniva così ostacolata.

La gelatina ha affinità per l'acqua e lo strato che costituisce l'emulsione fotografica, anche se opportunamente indurito per evitarne il distacco in soluzioni acquose alcaline (sviluppo) ed acide (fissaggio), consente facilmente la penetrazione e la diffusione dei bagni di trattamento. La gelatina, inoltre, non è un legante inerte, anzi essa agisce positivamente sulla sensibilità dell'emulsione, perché alcune impurezze sono sensibilizzanti chimici. Altre impurezze svolgono, invece, azioni indesiderate (desensibilizzazione, velatura).

Il genere di impurezze e la loro quantità dipende dal materiale grezzo, cioè dal tipo di collageno impiegato per la preparazione. A seconda dei microcomponenti presenti, alcune gelatine sono state utilizzate per emulsioni a grana fine, altre per emulsioni a grana grossa ed altre ancora per i tipi intermedi.

Per evitare effetti indesiderati dovuti ad impurezze, sono state prodotte gelatine purificate inerti, prive cioè di componenti attivi, desiderati e non. I componenti attivi utili per migliorare le caratteristiche dell'emulsione vengono aggiunti in modo controllato dopo la purificazione.

Amminoacidi presenti nell'albumina e nella gelatina [43]

Amminoacidi	Albumina	Gelatina
glicina		+
alanina		+
valina		+
leucina		+
isoleucina	+	+
cisteina	+	+
cistina	+	+
metionina		+
fenilalanina		+
prolina		+
serina		+
treonina		+
tirosina	+	+
triptofano	+	
acido aspartico	+	+
acido glutammico	+	+
arginina	+	+
lisina	+	+
istidina	+	+

[43] I.F. Fiscer-M. Fiscer, *Trattato di chimica organica,* Milano, Carlo Monfredi Editore, 1957, pp. 480-484; R.T. Morrison-R.N. Boyd, *Chimica organica…* cit., pp. 1201-1210.

Sostanze fotosensibili

Le sostanze fotosensibili qui considerate sono soltanto tre: il cloruro d'argento, il bromuro d'argento e lo ioduro d'argento. Per non trascurare, però, totalmente l'esistenza di altre sostanze e composti che hanno trovato impiego per la peculiare proprietà di essere sensibili alla luce (quindi in grado, attraverso meccanismi e procedimenti diversi, di produrre un'immagine) e dare un quadro più ampio all'interno del quale inserire l'argomento specifico (alogenuri d'argento), si fa presente che esiste un gran numero di composti inorganici fotosensibili. Di essi si può dare soltanto un elenco, peraltro parziale[44]:

- composti dell'idrogeno;
- alogenuri di metalli alcalini ed alcalino terrosi;
- sali di rame;
- sali di mercurio;
- composti dello zinco, del cadmio e del piombo;
- acido tungstico e molibdico;
- vetri;
- complessi dei metalli di transizione.

Si aggiungono all'elenco sia sistemi che implicano la formazione di grandi molecole sia i sali di diazonio. Anche così non si esaurisce, tuttavia, un campo estremamente vasto e complesso che esula dalle finalità di questo articolo.

Alogenuri d'argento

La formula bruta degli alogenuri d'argento (AgX) differisce unicamente per la parte anionica della molecola (X^-), cioè per la presenza rispettivamente nella molecola dello ione negativo cloro, bromo o iodio. Questi tre elementi appartengono al gruppo degli alogeni (settimo gruppo della tavola periodica) ed hanno in comune una configurazione elettronica esterna incompleta: per raggiungere lo stato più stabile costituito da otto elettroni (ottetto) tendono ad acquistare un altro elettrone. Gli alogeni hanno una accentuata tendenza ad acquistare elettroni, sono cioè fortemente elettronegativi. Essi formano[45] con lo ione

---

[44] Un testo non recente, ma comunque interessante è J. KOSAR, *Light-Sensitive Systems: Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic Process*, N.Y, John Wiley & Sons, 1965, pp. 473.

[45] Per precipitazione, ad esempio, da soluzioni contenenti un loro sale con un metallo alcalino (KBr, KCl o KI) e nitrato di argento ($AgNO_3$).

Ag^+ un precipitato di cristalli ionici insolubili. I cristalli[46] si formano spontaneamente liberando energia (energia reticolare[47]).

Struttura del reticolo cristallino. – Il reticolo cristallino è costituito da ioni. Ogni ione, che peraltro ha una configurazione elettronica a sé[48], occupa una posizione specifica nel reticolo ed oscilla simmetricamente rispetto al suo centro. Nel caso dei cristalli puri di cloruro e del bromuro d'argento gli ioni sono disposti in una struttura "cubica a facce centrate" (fig. 2).

La presenza della gelatina ha una notevole influenza sulla formazione dei microcristalli.

I cristalli spesso non sono perfetti, ma presentano dei difetti connessi al metodo di preparazione. La forma esterna dei cristalli dipende dalla polarità del mezzo in cui avviene la precipitazione e dall'azione solvente del mezzo durante e dopo la precipitazione stessa.

Sui metodi di preparazione dell'emulsione fotografica, sul meccanismo e gli effetti sulla grandezza e la forma dei "grani" si tornerà più avanti.

Per il momento si descrivono i difetti, essendo l'argomento utile per interpretare e comprendere alcune proprietà degli alogenuri d'argento ed il meccanismo di formazione dell'immagine.

I difetti (imperfezioni) possono essere distinti in:

- difetti su scala atomica;
- difetti su scala cristallina.

Nella struttura cubica schematizzata in figura 3, si nota la presenza di spazi vuoti o "interstizi"; in essa è evidente, inoltre, il maggior "volume" dello ione negativo (Cl^-) rispetto a quello positivo (Ag^+). In pratica, i volumi sono tali che soltanto gli ioni argento (a temperatura ambiente, solo una piccola frazione di essi) possono occupare una posizione interstiziale lasciando vuota quella reticolare (l'assenza in questa posizione di uno ione positivo è detta "vacanza" ed equivale all'esistenza di una carica positiva). Il difetto produce tensioni locali nel cristallo, ma soprattutto rende disponibili cariche positive (Ag^+) che possono muoversi liberamente per "salti" attraverso il microcristallo. Imperfezioni a livello atomico di questo tipo sono note come "difetti di Frenkel" e sono relativamente frequenti a temperatura ambiente, cosìda giustificare la mobilità di

---

[46] Costituiti da alogeni (elementi non metallici con elevata elettronegatività) e da argento (elemento con spiccate caratteristiche metalliche e bassa elettronegatività).

[47] Energia di origine elettrostatica.

[48] La configurazione elettronica esterna non è in comune con altri atomi, come avviene invece nei composti con legami atomici in cui esiste la molecola.

alcuni ioni per agitazione termica e, di conseguenza, una modesta conduttività ionica. Aumentando la temperatura l'effetto diviene più evidente.

Esiste un altro tipo di imperfezioni al livello atomico: i "difetti di Schottky". Tali difetti, però, a temperatura ambiente sono molto meno frequenti di quelli di Frenkel e possono essere qui trascurati.

Lasciando la dimensione atomica e passando a quella del cristallo si possono notare, sulla sua superficie, imperfezioni che possono aver avuto origine al suo interno e si sono poi estese fino a manifestarsi esternamente, oppure sono propriamente dovute alla formazione di uno strato superficiale difettoso (fig. 4).

Per i difetti a livello cristallino, si usa la distinzione:
- difetti puntiformi;
- difetti lineari;
- difetti bidimensionali.

I primi dipendono dalle impurezze presenti, i secondi si trovano più facilmente sugli spigoli del cristallo, gli ultimi provengono dall'addizione successiva di nuovi strati alla superficie.

Proprietà dei cristalli. – I cristalli AgX hanno la proprietà di subire, per azione della luce, una modificazione tale da produrre, direttamente o mediante agenti chimici di sviluppo (rivelatori), un risultato visibile (immagine).

Gli alogenuri d'argento sono "fotosensibili". Il termine si riferisce alle sostanze che possiedono le seguenti caratteristiche fotochimiche:
- fotovoltaica;
- fotoemittente;
- fotoconduttiva.

Soltanto l'ultima di queste caratteristiche viene presa qui in considerazione, perché è di interesse per la formazione dell'immagine prodotta dall'azione della luce sugli alogenuri d'argento.

Alla luce[49] è associata energia; tale energia può essere calcolata in base alla nota relazione di Einstein ($\varepsilon=h\nu$) che associa alla radiazione di una determinata frequenza ν[50] un "quanto" di energia ε, detto "fotone". L'energia è assorbita (oppure emessa) in unità definite dette "quanti".

I quanti di luce di minore lunghezza d'onda λ possiedono maggiore energia. Le radiazioni ultraviolette sono più energetiche di quelle visibili; riferendosi

---

[49] Il termine comprende comunemente le radiazioni elettromagnetiche nella regione dell'ultravioletto ed in quella visibile dello spettro.

[50] Al posto della frequenza si può usare la lunghezza d'onda λ, tenendo presente che sussiste l'uguaglianza $\nu=c/\lambda$ in cui c è la velocità della luce nel vuoto; in tal caso la relazione diventa $\varepsilon=hc/\lambda$.

alle caratteristiche di colore delle corrispondenti bande dello spettro visibile, quelle blu hanno maggiore energia delle verdi, queste più delle rosse.

Per far sì che un elettrone passi dallo stato stazionario ad uno a maggiore contenuto di energia si deve utilizzare una radiazione di frequenza opportuna, in modo tale da poter superare la differenza energetica tra i due stati. L'elettrone, eccitato dalla luce in uno stato esterno di maggiore energia, è libero di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico[51]. L'alogenuro d'argento, esposto ad una luce attinica[52], diventa fotoconduttore: l'elettrone dell'orbita esterna dello ione alogeno negativo si trova, eccitato, nella banda di conducibilità e si può muovere attraverso il cristallo. La reazione tra la luce e lo ione alogeno negativo è così indicata:

$$X^- + h\nu \rightarrow X + e$$

L'energia della radiazione (hν) libera un elettrone dall'alogeno negativo (X^-) che, perdendo la carica negativa, diventa elementare (X) .

Quella descritta è soltanto una parte (semireazione) della reazione fotochimica completa ("fotolisi") che porta alla formazione dell'argento allo stato elementare a partire dai suoi alogenuri,:

$$AgX + h\nu \rightarrow Ag + X$$

Affinché la reazione completa avvenga, è necessario che l'elettrone nello stato eccitato incontri e, quindi, reagisca con uno ione di carica opposta Ag^+, riducendolo ad argento metallico (Ag°):

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag^\circ$$

Questa seconda semireazione può avvenire con una certa probabilità grazie ad un'altra proprietà dei cristalli AgX: la "conduttività ionica" (dovuta al movimento attraverso il cristallo di ioni interstiziali Ag^+).

Il "rendimento" (ϕ) della reazione fotochimica complessiva è espresso dal rapporto tra il numero di molecole che hanno reagito (γ) ed il numero di "quanti" absorbiti (ω):

$$\phi = \gamma / \omega$$

Principio di Gurney e Mott. – La fotoconduttività e la conduttività ionica permettono di spiegare la reazione fotochimica di formazione dell'immagine (argento metallico) attraverso due stadi distinti (*principio di Guerney e Mott*):

---

[51] Cariche elettriche in movimento costituiscono una corrente elettrica.

[52] Ha la proprietà di impressionare l'emulsione fotografica.

1. stadio elettronico;
2. stadio ionico.

Su questo principio, sulle dimostrazioni della teoria e sulle conseguenze pratiche del meccanismo si avrà modo di tornare anche in seguito.

Sull'immagine latente ed il principio di Gurney e Mott si vedano il riquadro fuori testo e le figure sull'argomento (fig. 5 e fig. 6).

L'atomo di argento metallico che si forma nel cristallo AgX (su cui incide la radiazione) costituisce (a livello atomico) una modifica del cristallo stesso, non visibile a livello macroscopico. La formazione di atomi di argento è detta "immagine latente".

Affinché l'immagine latente diventi visibile è necessario protrarre l'illuminamento [53] per tempi sufficientemente lunghi, tali da produrre un effetto (fotolisi e formazione di argento elementare) esteso a tutto il cristallo ed a tutti i cristalli interessati dalla radiazione. Questa è la tecnica che, come abbiamo già

Processo di formazione dell'immagine latente

- Il processo di formazione dell'immagine latente può essere distinto in due stadi (principio di Gurney e Mott):

$$Br^- + h\nu \rightarrow \text{elettrone} + Br$$
$$\text{elettrone} + Ag^+ \rightarrow Ag$$

- il primo stadio è detto elettronico ed è correlato alla fotoconduttività del cristallo di alogenuro d'argento; l'energia trasferita al cristallo da un fotone promuove un elettrone dello ione bromuro nella banda di conduzione e l'elettrone, libero di muoversi attraverso il cristallo, viene attratto da uno ione interstiziale;
- il secondo stadio è ionico ed è correlato alla migrazione degli ioni argento interstiziali attraverso il cristallo;
- la formazione dell'argento fotolitico è correlata alla presenza di impurezze e di imperfezioni strutturali;
- a livello atomico difetti di particolare importanza sono i difetti di Frenkel (buche e ioni interstiziali), più frequenti di quelli di Schottky a temperatura ambiente;
- a livello cristallino i difetti si formano all'interno del cristallo e si estendono alla superficie, oppure provengono direttamente dalla fornmazione di uno strato superficiale difettoso: i fotoelettroni vengono catturati sui difetti di questo tipo per formare argento metallico con gli ioni argento con maggiore facilità che con gli ioni interstiziali;
- in competizione con la reazione dei fotoelettroni con gli ioni argento per formare "clustres" localizzati di atomi di argento sussiste la possibilità che i fotoelettroni si ricombinino con le "buche" e gli atomi di argento si ossidino nuovamente con conseguente decadimento dell'immagine latente.

[53] L'unità di misura dell'illuminamento E è il lux.

visto nei cenni storici, veniva utilizzata in passato per produrre una fotografia (le esposizioni duravano anche decine di minuti) (fig. 7). L'alternativa (è questo il sistema ancora oggi utilizzato) consiste in una illuminazione breve (il tempo dipende dall'intensità della sorgente e può variare orientativamente dal millesimo di secondo ad alcuni secondi o più), tale e da produrre un'immagine latente stabile, sviluppabile successivamente. Affinché l'immagine latente risulti stabile, è necessario che per ogni cristallo si formi un certo numero, seppur limitato, di atomi di argento. Il prodotto chimico impiegato per lo sviluppo estende l'effetto della radiazione a tutto il cristallo, riducendo alla forma elementare Ag^0 tutti ioni Ag^+ che lo costituiscono (fig. 8).

Contestualmente, sia nel primo caso (processo diretto) sia nel secondo (processo a sviluppo) ioni cloruro Cl^- si trasformano in molecole Cl_2.

Il risultato che si ottiene per la via diretta (esclusivamente "fotolitica") e quella per azione del rivelatore non è identico: nel processo ad annerimento diretto l'immagine è di argento colloidale, in quello a sviluppo da filamenti d'argento.

L'esposizione necessaria ottenere un determinato annerimento (densità) è data dal prodotto dell'illuminamento per il tempo:

$$Esp = E\,t$$
(Esp esposizione, E illuminamento, t tempo)

dove il prodotto di E per t è costante:

$$E\,t = costante$$

In alcune condizioni, si verificano deviazioni dalla semplice relazione $E\,t$ = *costante*, variazioni di cui si può tenere conto introducendo nell'espressione opportune varianti.

Si è visto che gli alogeni sono elementi fortemente elettronegativi. L'elettronegatività diminuisce nell'ordine passando dal cloro, al bromo ed allo iodio; nello stesso ordine, diminuisce l'energia necessaria per eccitare uno o più elettroni esterni di valenza a livelli energetici superiori (potenziale di ionizzazione). Ciò significa che lo ioduro absorbe luce di minore energia (cioè di maggiore lunghezza d'onda) rispetto al bromuro ed al cloruro. In altre parole, lo ioduro d'argento è più sensibile del bromuro, il bromuro è più sensibile del cloruro.

L'absorbimento della luce e la sensibilità sono proprietà sulle quali si tornerà in seguito a proposito delle caratteristiche tecnologiche dei materiali fotografici; con esse si può, tuttavia, familiarizzare fin d'ora mediante il confronto degli spettri di absorbimento dei tre diversi composti riportato in figura 9.

Emulsioni fotografiche

L'emulsione fotografica è una sospensione di cristalli di alogenuro d'argento in gelatina, depositata in modo uniforme sulla superficie di lastre, carte e pellicole fotografiche. Il termine "emulsione" non è appropriato, trattandosi piuttosto di una "dispersione colloidale" costituita da "sol gelatina-AgX" in cui le particelle di alogenuro d'argento (sol idrofobo) sono mantenute separate dall'azione protettiva della gelatina (sol liofilo protettivo).

L'impiego della gelatina come colloide protettivo per prevenire l'aggregazione (coalescenza) dei microcristalli di alogenuro d'argento durante la preparazione dello strato fotosensibile risale a più di un secolo (1847).

Le emulsioni fotografiche possono differire tra loro per alcune di caratteristiche, tra le quali:

- rapidità;
- granularità;
- contrasto;
- sensibilità spettrale.

Le prime tre sono in relazione con le dimensioni dei cristalli. La sensibilità spettrale, invece, dipende dal tipo di cristalli di argento presenti (cloruro, bromuro o ioduro). In ogni caso, però, le emulsioni sono sensibili alle radiazioni ultraviolette, solo parzialmente a quelle visibili.

La sensibilità spettrale può essere estesa a tutto lo spettro visibile mediante l'aggiunta di "sensibilizzanti spettrali". Le emulsioni sensibili a tutto lo spettro della luce visibile sono dette "pancromatiche". Esistono altre emulsioni (di impiego specialistico) la cui sensibilità è estesa all'infrarosso ed ai raggi X.

Le emulsioni delle pellicole tradizionali contengono principalmente bromuro, quelle per carte fotografiche proporzioni diverse di bromuro e cloruro, quelle per carte fotografiche dedicate alla stampa per contatto esclusivamente cloruro; tutte le emulsioni hanno piccole percentuali di ioduro.

Alcuni materiali moderni e contemporanei presentano più di uno strato di emulsione per ottenere, ad esempio, contrasti variabili.

Preparazione. – L'emulsione fotografica si prepara sciogliendo un alogenuro basico, ad esempio bromuro di potassio (KBr), in una soluzione di gelatina ed acqua; successivamente si aggiunge nitrato d'argento ($AgNO_3$) ed inizia la precipitazione dei cristalli ionici di alogenuro d'argento AgBr.

La precipitazione è condotta in modo da ottenere le caratteristiche desiderate di:

- morfologia dei microcristalli;
- distribuzione di frequenza delle dimensioni dei microcristalli;

- proprietà dello stato solido;
- sensibilità;
- attività catalitica.

La gelatina ha, in questa fase, la funzione di prevenire la coagulazione dei cristalli ("azione peptizzante").

La tendenza alla "coalescenza" si spiega in questo modo: con l'aggiunta dei reattivi ($AgNO_3$) alla soluzione contenente l'alogenuro basico KX e la formazione dei microcristalli di AgX, aumenta la concentrazione dei cationi alcalini K^+ e degli anioni nitrato NO_3^- ("controioni"). Questo comporta un aumento della forza ionica μ della soluzione [54], cosicché le forze di repulsione tra i grani di alogenuro d'argento (forze di repulsione del "doppio strato") diventano minori delle forze di attrazione (forze di Van der Waals) ed è più facile la coagulazione tra le particelle di AgX. La gelatina (agente peptizzante) previene la coagulazione senza impedire la crescita dei cristalli.

La struttura dei cristalli può essere cubica oppure ottaedrica (fig. 10): la prima è favorita da una elevata attività [55] degli ioni argento in soluzione, la seconda da una attività bassa.

La distribuzione della frequenza delle grandezze dei grani dipende dalla velocità di aggiunta dei reattivi, dalla temperatura e dalla presenza di altre sostanze che modificano o maturano di crescita.

Nella precipitazione dei microcristalli di alogenuro si possono distinguere quattro stadi:

- nucleazione,
- crescita;
- maturazione di Ostwald;
- ricristallizzazione.

La nucleazione può essere considerata la formazione di una nuova fase. Una volta che si è formato il substrato, può iniziare la crescita senza che necessariamente cessi la nucleazione.

La crescita dipende essenzialmente dalla velocità con cui è aggiunto il materiale per la precipitazione.

La maturazione di Ostwald fa sìche i cristalli più grandi crescano a spese dei cristalli più piccoli che si dissolvono, diffondono e si depositano sui cristalli più grandi. Nel caso specifico, lo stadio che determina la cinetica della maturazione è la dissoluzione. La maturazione è promossa da incrementi di temperatura e dalla presenza di agenti maturanti (ammoniaca, tiosolfato di sodio, tiocianato di sodio).

---

[54] $\mu = 1/2 \sum_i \chi_i \xi_i^2$; *c* molalità, *z* carica elettrica di ciascuno ione.

[55] Concentrazione effettiva.

La ricristallizzazione consiste nella riduzione dei cristalli grandi; si tratta dunque di un fenomeno opposto a quello della maturazione e che avviene quando l'energia richiesta per la formazione di soluzioni solide nei cristalli misti è inferiore di quella della maturazione di Ostwald.

Sensibilizzazione. – Dell'emulsione fotografica fanno parte anche le sostanze presenti come impurezze oppure quelle intenzionalmentee aggiunte per di renderla più rapida o estenderne lo spettro di sensibilità:

- sensibilizzanti chimici;
- sensibilizzanti spettrali.

La sensibilità alla luce dei cristalli AgX non è affatto elevata, ma la presenza nell'emulsione di alcune particolari sostanze in tracce dà luogo alla formazione di "centri di sensibilizzazione" che servono come punti di inizio della formazione dell'immagine latente durante l'esposizione. Tali sostanze sono dette "sensibilizzanti chimici". La sensibilizzazione chimica aumenta quindi l'efficienza di formazione dell'immagine latente riducendo il numero di fotoni necessari per produrre un'immagine sviluppabile. I più comuni sensibilizzanti chimici sono composti contenenti zolfo (tiourea, tiosolfato di sodio) oppure complessi contenenti oro (tiocianato d'oro, tetracloroaurato di potassio). Da sensibilizzanti agiscono anche alcuni composti con proprietà riducenti.

Il potere sensibilizzante dello zolfo contenuto in alcuni tipi di gelatina sui microcristalli di alogenuro d'argento fu dimostrato nel 1925 da Sheppard.

$$(AgBr)_n + S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow (AgBr)_{n-1}\, Ag(S_2O_3)^-_{ads} + Br^-$$

$$(AgBr)_{n-1}\, [Ag(S_2O_3)]^-_{ads} + Ag^+ + H_2O \Leftrightarrow (AgBr)_{n-1}\, Ag_2S + SO_4^{2-} + 2H^+$$

Si ipotizza che il solfuro d'argento incrementi la sensibilità aumentando la profondità delle trappole per gli elettroni oppure riducendo l'energia potenziale di repulsione associata con le cariche spaziali superficiali (facilitazione dell'avvicinamento dei fotoelettroni alla superficie per la formazione dell'immagine latente).

L'oro, usato spesso in combinazione con lo zolfo, stabilizza lo stato atomico dell'argento durante la formazione dell'immagine latente aumentandone l'efficienza di formazione. L'azione sensibilizzante di alcuni sali d'oro fu scoperta da Koslowsky e Mueller nel 1936.

La sensibilizzazione con riducenti (idrazina, ioni stannosi) avviene attraverso processi "hole-trapping", "electron-trapping" o combinazioni.

I microcristalli di bromuro di argento AgBr, quelli misti di ioduro e bromuro Ag(Br,I) e di ioduro, cloruro e bromuro d'argento insieme Ag(Br,Cl,I) non sono sensibili a radiazioni di lunghezza d'onda superiore a 500 nm. La sensibilizzazione spettrale da 500 a 700 nm fu scoperta da Vogel già nel 1873; essa si ottiene facendo adsorbire sui cristalli di alogenuro d'argento molecole di coloranti.

Queste molecole sono in grado di absorbire radiazioni incidenti con lunghezze d'onda superiori a 500nm e di trasferire ai cristalli l'energia necessaria per la formazione dell'immagine latente[56]. L'absorbimento di energia di una radiazione incidente da parte del sensibilizzante adsorbito sul cristallo di alogenuro d'argento forma nel cristallo elettroni liberi. Si estende cosìil dominio della fotoconduttività del cristallo ed il dominio della sua sensibilità spettrale alle maggiori lunghezze d'onda.

Sono sensibilizzanti spettrali le cianine, i coloranti del sistema ionico carbossilico e le merocianine.

Antialo

Con il termine "antialo" si indica il trattamento dei supporti delle pellicole fotografiche per eliminare gli effetti indesiderati dovuti a fenomeni di diffusione e riflessione della luce durante l'esposizione.

---

[56] Il trasferimento di energia può avvenire per trasferimento diretto di un elettrone dal colorante al cristallo: alla formazione del radicale libero del colorante segue la cattura di un elettrone da uno ione di alogeno con rigenerazione del sensibilizzante. D'altra parte, il trasferimento di energia provoca nel cristallo la promozione di un elettrone nella banda di conduzione; il livello energetico della molecola eccitata è troppo basso per un trasferimento diretto di energia al cristallo se non ai siti corrispondenti ai difetti strutturali superficiali.

L'adsorbimento dei coloranti può essere seguito con "isoterme di adsorbimento": coloranti adsorbiti preferenzialmente con forze ioniche non mostrano discontinuità, quelli che presentano ingombri sterici alla configurazione planare sono meno rapidamente adsorbiti, alcuni coloranti mostrano una discontinuità che corrisponde alla comparsa della banda *J* negli spettri di absorbimento in funzione della concentrazione. La "banda J" (absorbimento addizionale a maggiori lunghezze d'onda) è dovuta alla formazione di aggregati di molecole di colorante alle concentrazioni più alte in soluzione acquosa o alcolica. Gli aggregati si adsorbono "edge-on" sui cristalli di alogenuro d'argento.

Nel caso particolare delle cianine, fortemente polarizzate, l'adsorbimento avviene soprattutto per attrazione ionica tra gli ioni carichi positivamente del colorante e gli ioni alogenuro in eccesso alla superficie dei cristalli; l'attrazione può essere dovuta anche alle forze di Van der Waals per basse concentrazioni del colorante quando le molecole giacciono parallelamente alla superficie del cristallo. Aumentando la concentrazione del colorante si manifestano forze di Van der Waals tra le molecole di colorante che formano aggregati in piani paralleli adsorbiti "edge-on" ai cristalli.

Questi, infatti, possono in parte compromettere l'acutanza [57] dell'immagine, incidendo cosìnegativamente sul potere risolutivo [58].

In alcuni casi l'antialo consiste in uno strato traslucido rosa o porpora uniformemente depositato sulla superficie del film opposta a quella dell'emulsione ed è rimosso durante il trattamento. In altri casi, invece, l'antialo permane dopo lo sviluppo ed il fissaggio; questo si verifica quando la sostanza è incorporata nel supporto e non si discioglie con il trattamento.

VIRAGGI

Si è già visto cosa si intende per "viraggio": la variazione del tono cromatico di una fotografia mediante un trattamento chimico dell'immagine d'argento. È stato altresìevidenziato che tale trattamento, per la maggior parte delle fotografie storiche, perseguiva sia lo scopo di rendere più gradevoli i toni dell'immagine sia quello di proteggerle dal deterioramento. Aspetti estetici, dunque, e conservativi spesso congiunti.

Dell'impiego dell'oro si è già più volte fatto cenno a proposito dei dagherrotipi, delle stampe ad annerimento diretto e di altri casi ancora; della trasformazione dell'argento in solfuro si dirà tra poco. Qui si rammenta ancora che con il progresso della tecnica si moltiplicavano le sperimentazioni per tentare di far somigliare quanto più possibile l'immagine alla realtà mediante il colore. È forse in questo senso, e lo è senz'altro almeno in parte, che sono stati messi a punto metodi di viraggio diversi da quello con oro e dall'altro al solfuro: con alcuni di essi sono state prodotte immagini tendenti al rosso, con altri al blu e con altri toni ancora, in certi casi anche contemporaneamente presenti sulla stessa fotografia. Alcuni di questi trattamenti, diversamente da quelli con oro, non producevano immagini più stabili di quella d'argento, bensìspesso scene o ritratti facilmente soggetti allo sbiadimento.

Andando per ordine, mentre da un lato si rimanda all'articolo di William E. Lee [59] sull'invenzione ed il ruolo di espansione del viraggio in fotografia, a quello di R.W. Henn e D.G. Wiest [60] sulla storia delle applicazioni dell'oro come

---

[57] Vedi in questo stesso volume L. RESIDORI, *Caratteristiche sensitometriche dei materiali fotografici*.

[58] *Ibidem.*

[59] W.E. LEE, *Toning: its Invention and Expanding Role in Photography*, in *Pioneers of Photography-Their Achievements in Science and Technology*, a cura di E. OSTROFF, Kilworth Lane, The Society for Imaging Science and Technology, 1987, pp. 72-78.

[60] R.W. HENN e D.G. WIEST, *Microscopic Spots in Processed Microfilm: Their Nature and Prevention*, in «Photographic Science and Engineering», vol. 7, 1963, pp. 253-261.

strato protettivo ed alle tabelle fuori testo per la composizione delle soluzioni di trattamento, si danno alcune notizie generali sulle tecniche di viraggio.

Processi di viraggio	
classe del viraggio	*colore*
zolfo	nero caldo-seppia
bisolfito	marrone caldo- seppia
oro (stampe nere)	blu-porpora
oro (stampe virate al solfuro)	rosso
sali stannosi	nero-porpora, marrone-seppia
selenio	da marrone-porpora a marrone-rosso
rame	nero caldo- rosso pastello
uranio	nero caldo-rosso mattone
vanadio	giallo
nichel	rosso e marrone rosso
platino	marrone (carte printing out con emulsione gelatina), nero-oliva (carte al collodio)
ferricianuro	blu o marrone

Viraggio con oro. – Fizeau formulò una soluzione di viraggio composta da cloruro d'oro e tiosolfato di sodio per stabilizzare l'immagine dei dagherrotipi, ottenendo contemporaneamente anche un aumento del contrasto. Egli previde anche pre-trattamenti con alcool per ottimizzare il processo attraverso un'azione pulente e "surfactante" [61], azione che permetteva di ottenere un'adesione uniforme del viraggio sulla superficie del dagherrotipo. A completamento, seguiva il riscaldamento della lamina metallica dal basso.

Sono stai utilizzati anche altri metodi per produrre risultati analoghi [62].

Si è detto dei dagherrotipi, ma sono state virate con oro anche le stampe ad annerimento diretto: si ricorderà infatti che, ad esempio, nel caso delle stampe all'albumina il trattamento con una soluzione d'oro era, in pratica, una parte integrante del processo.

Con la produzione delle carte da stampa a sviluppo (le carte al bromuro tuttora in uso) il viraggio è stato per lo più abbandonato, principalmente perché queste carte sono neutre e non è necessario correggerne la tonalità (il trattamento protettivo con oro rappresenta un costo aggiuntivo non più giustificato dal fattore estetico).

---

[61] "Surfactante" sta per la definizione inglese "surface active system".

[62] Soluzione acida o alcalina di cloruro d'oro; "sal d'or".

Oro		
simbolo		Au
numero atomico		79
peso atomico		196,9665
raggio atomico (nm)		0,144
raggio ionico Au^+ (nm)		0,137
potenziale elettrodico standard:	Au^+/Au (V)	1,68
	Au^{3+}/Au (V)	1,50
	Au^{3+}/Au (V)	1,40
struttura cristallina: cubica a facce centrate		

Negli anni Sessanta alcuni ricercatori hanno proposto il trattamento del microfilm di sicurezza con soluzioni d'oro per assicurarne una maggiore stabilità nel tempo. R.W. Henn e B.D. Mack [63], in particolare, hanno effettuato uno studio sperimentale sulla quantità di oro che entra a far parte dell'immagine in funzione del tempo di trattamento, del grado di agitazione e del contenuto d'oro della soluzione; dallo studio risulta che, mentre i fattori citati hanno una influenza evidente, nessuna è invece esercitata dalla natura dell'emulsione, dalla densità dell'immagine (contenuto di argento), dalla temperatura o dalle variazioni nella miscelazione. Le prove sperimentali si riferiscono ad una formulazione della soluzione in cui è presente cloruro d'oro, tiourea ed acido tartarico. In questa formula, la tiourea riduce l'oro dallo stato aurico a quello aureoso:

$$Au\ (III) + 2NH_2CSNH_2 \rightarrow Au(I) + NH_2C(NH)SSC(NH)NH_2$$

L'oro monovalente forma uno strato protettivo, sostituendo in parte l'argento secondo la reazione:

$$Au^+ + Ag^\circ \rightarrow Au^\circ + Ag^+$$

È inteso che, nella reazione, gli ioni positivi Au^+ e Ag^+ sono in realtà presenti come complessi della tiourea; si deve tenere presente che il rapporto tra l'oro introdotto e l'argento sostituito non è sempre esattamente 1:1.

L'oro ha struttura è cubica a facce centrate. Esso è l'unico metallo giallo, è

---

[63] R.W. HENN-B.D. MACK, *A gold Protective Tratment for Microfilm*, in «Photographic Science and Engineering», vol. 9, n.6, 1965, pp. 378-384.

soffice, duttile e malleabile, resistente agli acidi (si scioglie in acqua regia e in acido selenico). È reperibile in natura come metallo libero nella ghiaia, oppure disseminato nelle vene di quarzo, nel primo caso è detto "da giacimento alluvionale", nel secondo "di vena". È presente in alcuni minerali, mentre esiste in uno stato combinato nella silvanite [64].

Viraggio al solfuro. – Un altro metodo viraggio piuttosto diffuso è stato quello al solfuro, con cui si ottengono tonalità marrone e seppia. Il risultato può essere raggiunto in due modi:

- con una sostanza ossidante si sbianca l'immagine (l'argento metallico si ossida e si forma cloruro d'argento) e si trasformano poi gli alogenuri d'argento in solfuri con solfuro di sodio;
- conversione diretta dell'immagine in solfuro d'argento.

In entrambi i casi, al termine del trattamento l'immagine non è più formata da argento metallico, bensìda solfuro d'argento [65]; essa presenta toni tanto più caldi quanto più piccole erano in precedenza le dimensioni dei grani d'argento. Stampe fotografiche di questo tipo prodotte in passato hanno dimostrato che la trasformazione *argento* → *solfuro d'argento* rende le immagini molto stabili.

Il solfuro d'argento è insolubile in acqua, ma solubile in acidi concentrati (nitrico, solforico).

Altri viraggi. – Per esaurire l'argomento, sarebbe necessario descrivere i metodi diversi da quelli appena trattati, ma sono molti, soprattutto se si considerano le altrettanto numerose varianti. Ci si sofferma soltanto su alcuni di quelli più diffusi nel passato (i viraggi con il selenio e quelli con il platino), rimandando per gli altri alla bibliografia [66].

Viraggio al selenio. – Il selenio appartiene allo stesso gruppo di elementi dello zolfo ed è quindi facile prevedere una certa loro similitudine nel comportamento chimico. Cosìcome nei viraggi con lo zolfo si ottengono solfuri stabili, in quelli a base di selenio si ottengono selenuri dell'argento, anch'essi stabili ed idonei alla conservazione a lungo termine dell'immagine: lo dimostrano le fotografie di questo tipo prodotte nel secolo scorso e giunte fino a noi, nonostan-

---

[64] Tellurite d'oro e d'argento.

[65] Ag_2S.

[66] W.E. LEE, *Toning: its Invention...* citata. O. F. GHEDINA, *Foto ricettario-formule, procedimenti, tecniche*, Milano, Hoepli, pp. 629.

te siano state conservate in condizioni tutt'altro che favorevoli. Varianti del metodo prevedono una trasformazione del selenuro in selenio rosso, attraverso una reazione con cloruro ferrico ed un successivo trattamento con tiosolfato o con il ferricianuro (riducente di Farmer).

Il selenuro d'argento è insolubile in acqua, solubile in idrossido di ammonio.

Il selenio (elemento non metallico, insolubile in acqua ed alcool, solubile in disolfuro di carbonio) è conosciuto in tre forme allotropiche, rosse, monocline (tre assi cristallografici di diversa lunghezza; due si intersecano ad angolo retto, l'altro è perpendicolare ad uno di essi, ma non all'altro); esse contengono cicloottaselenio Se_8. Si può ottenere la forma stabile, di tipo metallico, per cristallizzazione (cristalli trigonali grigi) da soluzioni calde di selenio in anilina, oppure dai fusi.

Selenio		
simbolo		Se
numero atomico		34
peso atomico		78,96
raggio atomico (nm)		78,96
raggio ionico Se^{2-} (nm)		0,198
potenziale elettrodico standard:		
	Se/Se^{2-} (V)	- 0,40
struttura cristallina: esagonale		

Viraggio al platino. – Come il comportamento chimico del selenio è simile allo zolfo, cosìquello del platino è simile al comportamento dell'oro.

J.M. Reilly [67] riporta la formulazione di un viraggio al platino per carte a base d'argento; essa consiste in una soluzione acquosa di acido nitrico e cloroplatinito di potassio, un'altra di acido citrico e cloroplatinito. L'Autore evidenzia, inoltre, che nel periodo di maggior diffusione del processo (1895-1925) sono state virate al platino sia stampe su carta matta "printing-out" con emulsione di gelatina (tonalità marroni), sia analoghe carte al collodio. In quest'ultimo caso, però, la colorazione ottenuta è nero-olivastra, poiché il platino veniva impiegato insieme all'oro. Sempre secondo Reilly, il platino è stato utilizzato anche per trattare molte stampe matte all'albumina.

---

[67] J.M. Reilly, *The Albumen & Salted Paper Book - The History and Practicα of Photographic Printing 1840-1895*, N.Y., Light Impression, 1980; Id., *Care and Identification of 19th - Century Photographic Prints*, USA, Kodak, 1986.

Il platino, in forma compatta, è resistente a tutti gli acidi minerali, eccetto l'acqua ragia. La sua struttura è cubica a facce centrate.

Platino		
simbolo		Pt
numero atomico		78
peso atomico		195,09
raggio atomico (nm)		0,130
raggio ionico Pt^{2+} (nm)		0,08
potenziale elettrodico standard		
	Pt^{2+}/Pt (V)	1,20
struttura cristallina: cubica a facce centrate		

Viraggio al ferricianuro. – L'oro, il platino, lo zolfo ed il selenio hanno proprietà stabilizzanti l'immagine fotografica. Tra i viraggi che non forniscono invece alcun incremento della stabilità, quello al ferricianuro ferrico è forse uno dei più noti:

1) $Ag° + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$

2) $Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow \underset{\text{Blu di Prussia}}{Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3}$

Il viraggio dell'immagine di argento dai toni neutri a quelli blu avviene con l'ossidazione dell'argento (contestualmente il ferro si riduce da Fe(III) a Fe(II)) e la successiva formazione del Blu di Prussia. Come riferito da Lee, l'argento in forma ionica Ag^+ diffonde e quindi si perde nella soluzione e l'immagine, al termine del trattamento, è costituita da una certa quantità d'argento (ridotta rispetto a quella iniziale) e da molto ferro sotto forma del pigmento blu.

Se, al posto del ferro, si impiega il rame (ferricianuro rameico) il pigmento che si forma è marrone (Hatchett's Brown):

1) $Ag° + Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$

2) $Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow \underset{\text{Hatchett's Brown}}{Cu_2\,[Fe(CN)_6]_3}$

Quando una fotografia è stata "virata" ed ha cambiato quindi intonazione, nell'emulsione non è più presente soltanto argento: insieme ad esso (in funzione del tipo di trattamento la quantità di questo metallo è più o meno ridotta) sono presenti anche altri elementi, allo stato metallico o sotto forma di com-

posti. Il tono cromatico può essere indicativo del tipo di viraggio. Per il riconoscimento possono essere applicate anche tecniche di analisi strumentale. Può essere utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS); il metodo non può essere propriamente considerato non distruttivo, in quanto prevede il prelievo di una quantità, seppur minima, di campione. Diversamente, la fluorescenza ai raggi X può essere utilizzata senza danneggiare la fotografia.

COLORI, PIGMENTI, COLORANTI

Si è più volte detto che le fotografie venivano colorate. Esclusi i trattamenti di viraggio di cui si è già scritto, altri sistemi implicavano l'uso di mezzi pittorici quali acquarelli, tempere e, raramente, coloranti sintetici.

Gli acquarelli sono pigmenti in soluzione di gomma arabica, acqua e plasticizzante.

Le tempere sono colori ad acqua opachi costituiti da pigmenti in acqua miscelati con tuorlo d'uovo.

I coloranti naturali sono di origine animale o vegetale; l'impiego di coloranti di sintesi inizia nel 1856.

Per quanto riguarda le fotografie propriamente dette "a colori", si dà qualche cenno soltanto sul prodotto industriale, sul suo trattamento e gli elementi che costituiscono l'immagine finale al termine del processo[68].

Il sistema semplice di sviluppo del colore[69] consiste in tre stadi:

- sviluppo;
- accoppiamento e formazione di un leuco-colorante;
- formazione del colorante.

$$sviluppo + nAg^{+} \rightarrow nAg + sviluppo\ ossidato$$

$$sviluppo\ ossidato + accoppiatore \rightarrow leuco\text{-}colorante$$

$$leuco\ colorante + ossidante \rightarrow colorante$$

---

[68] Le notizie sono tratte da A. WEISSBERGER, *Priciples and Chemistry of Color Photography*, in *The Theory of the Photographic Process*, C.E. KENNETH MEES - T.H. JAMES, eds., N.Y, Mcmillan Company, 1966, pp. 382-396.

[69] Il sistema semplice prevede la separazione dello sviluppo dalla formazione del colore.

Colori e pigmenti

I colori ed i pigmenti sono sostanze che colorano il supporto su cui vengono applicate per semplice sovrapposizione; formano nel supporto una fase eterogenea.
I colori impastati con acqua, gomma e colla sono detti acquarelli; quelli impastati con olio sono detti colori ad olio; quelli, invece, impastati con gesso, talco, creta sono detti colori a pastello.
I pigmenti inorganici contengono elementi pesanti quali piombo, cromo, rame ecc.
I pigmenti organici sono, dal punto di vista chimico, correlati alle diverse classi di coloranti. Si tratta, in genere, di ftalocianine, di derivati dell'antrachinone e dell'alizarina.

Coloranti

Con il termine di coloranti si indicano quelle sostanze in grado di colorare un supporto mediante reazioni chimiche con il supporto stesso; sono fissati al supporto allo stato di suddivisione molecolare in fase omogenea.
I coloranti naturali sono di origine animale (porpora, rosso di cocciniglia, nero di seppia ecc.) o di origine vegetale (indaco, alizarina, porporina, giallo di curcuma ecc.)
I coloranti sintetici, dal punto di vista chimico, sono classificati in:

- coloranti del trifenilmetano;
- coloranti azoici;
- coloranti antrachinonici;
- coloranti indigoidi;
- coloranti allo zolfo.

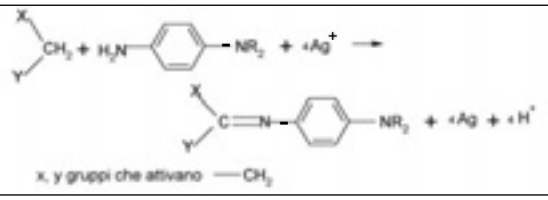
La classificazione dei coloranti sintetici in funzione dell'impiego è, invece, la seguente:

- coloranti diretti acidi;
- coloranti diretti basici;
- coloranti sostantivi;
- coloranti a mordente;
- coloranti a sviluppo;
- coloranti al tino.

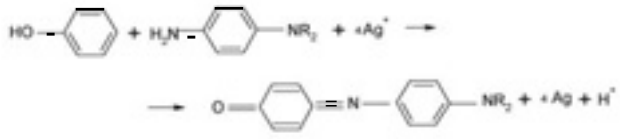
Gli agenti di sviluppo a colori sono derivati della p-fenilendiammina. Gli accoppiatori, invece, appartengono a tre classi di composti:

- accoppiatori gialli (danno luogo a coloranti gialli nella reazione con lo sviluppo ossidato): contengono un gruppo metilenico -CH_2- non appartenente ad un anello attivato da un gruppo carbonilico adiacente;
- accoppiatori magenta (danno luogo a coloranti magenta nella reazione con lo sviluppo ossidato): sistemi eterociclici contenenti il gruppo -CH_2- nell'anello eterociclico oppure cianoacetil di sistemi ciclici;
- accoppiatori ciano (danno luogo a coloranti ciano nella reazione con lo sviluppo ossidato): accoppiatori metinici tra i quali i più largamente usati sono fenoli e naftoli.

I coloranti derivano dall'ossidazione del leuco-colorante.

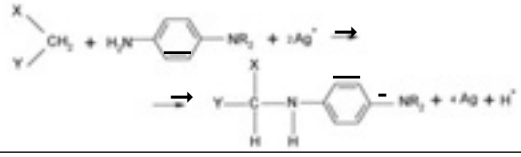


Es. 1



Il primo stadio della reazione è la formazione del leucocolorante:

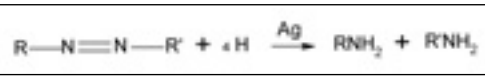
Es. 2



Nel secondo stadio il leuco-colorante è ossidato a colorante.

Gli accoppiatori possono essere contenuti nelle soluzioni di trattamento[70], oppure nell'emulsione fotografica[71]. Nei processi descritti[72], l'immagine finale si trova sempre sullo stesso supporto su cui si trova l'emulsione[73]. Ne esistono, però, altri che prevedono il trasferimento dell'emulsione (durante o dopo lo sviluppo) ad un altro supporto per ottenere un'immagine positiva[74].

Invece di formare coloranti in funzione dell'esposizione, si possono selettivamente distruggere coloranti in presenza di argento sviluppato fotograficamente (processo di sbianca):



LUCIANO RESIDORI

---

[70] Processo Kodachrome. Gli accoppiatori sono solubili in alcali.

[71] Gli accoppiatori non devono diffondere nella gelatina rigonfiata.

[72] Fa eccezione il processo a trasferimento di colorante (stampe fotografiche).

[73] È necessario rimuovere l'argento e gli alogenuri d'argento al termine del processo.

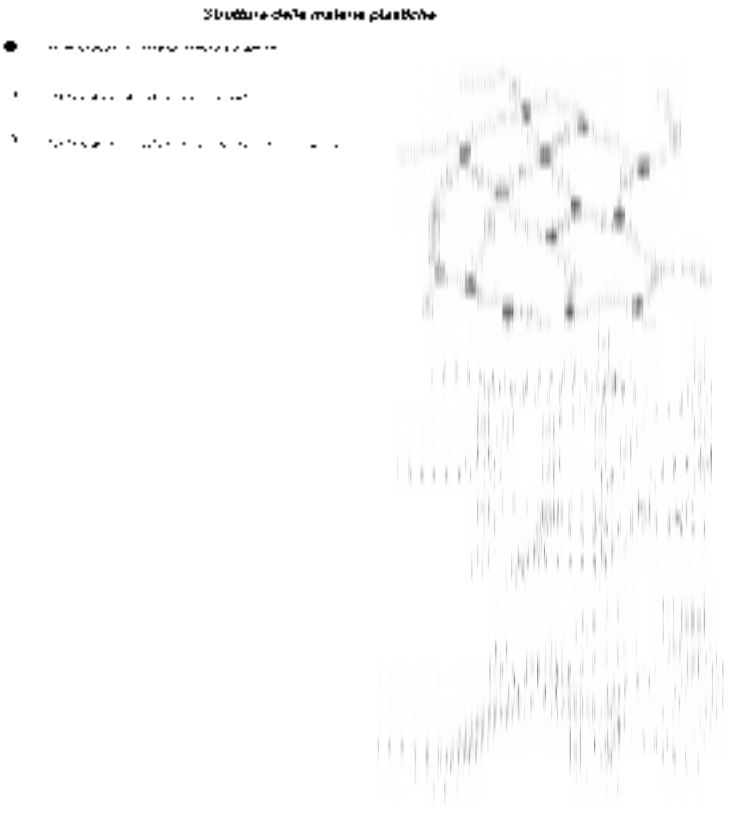
[74] Processo Polaroid. Nelle regioni non esposte l'idrochinone solubilizza i coloranti che diffondono su un foglio accettore in contatto con l'emulsione.

BIBLIOGRAFIA

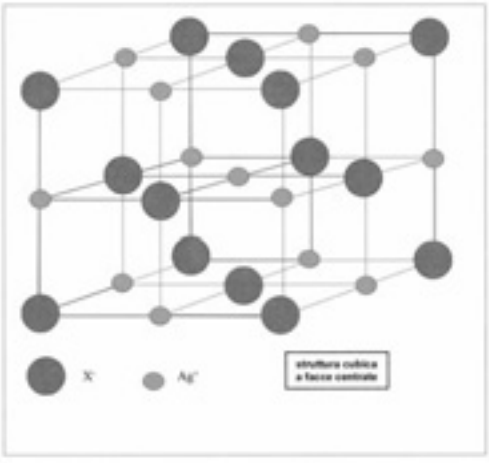
P.Z. ADELSTEIN, *History and Properties of Film Supports*, in *Proceedings of the International Symposium: Conservation in Archives (Ottawa, 10-12 may 1988)*, 1989, pp. 89-101.
B.H. CARROL-G.C. HIGGINS-T.H. JAMES, *Introduction to Photographic Theory - The Silver Halide - Process*, N.Y., John Wiley & Sons, 1980.
Chemical and Process Technology Encyclopedia, editor-in-chief DOUGLAS M. CONSIDINE, N.Y., McGraw-Hill Book Company, 1974.
Enciclopedia della chimica, Milano, Garzanti, 1998.
D.H. EVERETT, *Basic Principles of Colloid Science*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1994.
R. FENGL, *Inorganic esters*, in KIRK-OTHMER , *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, John Wiley & Sons, pp. 529-540.
I.F. FISCER-M. FISCER, *Trattato di chimica organica,* Milano, Carlo Monfredi Editore, 1957.
S. GEDON - R. FENGL, *Organic esters*, in KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, John Wiley & Sons, pp. 496-529.
O.F. GHEDINA, *Foto ricettario-formule, procedimenti, tecniche*, Milano, Hoepli, s.a.
R.W. HENN - B.D. MACK, *A gold Protective Tratment for Microfilm*, in «Photographic Science and Engineering», 9, 6, 1965, pp. 378-384.
C.V. HORIE, *Materials for Conservation-Organic Consolidants, adhesives and coatings*, London, Butterworths, 1987.
INTERNATIONAL CENTRE OF PHOTOGRAPHY, *Enciclopedia of Photography*, N.Y, Pound Press Book-Crown Publishers Inc., 1984.
P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, J. Wiley & Sons, 1972.
W. E. LEE, *Toning: its Invention and Expanding Role in Photography*, in *Pioneers of Photography - Their Achievements in Science and Technology*, edited by E. OSTROFF, Kilworth Lane, The Society for Imaging Science and Technology, 1987, pp. 72-78.
J. MONOD, *Il caso e la necessità*, Milano, Mondadori, 1970.
R.T. MORRISON-R.N. BOYD, *Chimica organica*, Milano, Ambrosiana, 1970.
W.H. MUELLER, *Progress in Emulsion Technique Since 1945*, in «Photographic Science and Engineering», 6, 3, 1962, pp. 166-169.
E. OSTROFF, *Pioneers of Photography - Their Achievements in Science and Technology*, SPSE, 1987.
Petrolio e petrolchimica, Plastomeri, Fibre, Elastomeri, in A. GIRELLI - L. MATTEOLI - F. PARISI, *Trattato di chimica industriale e applicata,* Bologna, Zanichelli, 1969.
A. POST BARACCHI-A. TAGLIABUE, *Chimica*, Torino, Lattes, 1990.
J.M. REILLY, *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*, USA, Eastman Kodak Company, 1986.
H.SAECHTLING *Manuale delle materie plastiche*, Milano, Tecniche Nuove, 1983[2].
P. SILVESTRONI, *Fondamenti di chimica*, Roma, Libreria Eredi Virgilio Veschi, 1984.

SOCIETY OF PHOTOGRAPHIC SCIENTISTS AND ENGINEERS, *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, edited by T. WOODLIEF, N.Y., John Wiley & Sons, 1973.
E. THEISEN, *The History of Nitrocellulose as a Film Base*, in JSMPE, march, 1933, pp. 259-262.
The Theory of the Photographic Process, edited by T.H. JAMES, N.Y., Macmillan, 1966[3].
A. WEISSBERGER, *Principles and Chemistry of Color Photography*, in *The Theory of the Photographic Process*, edited by T.H. JAMES, N.Y, Mcmillan Company, 1966[3], pp. 382-396.

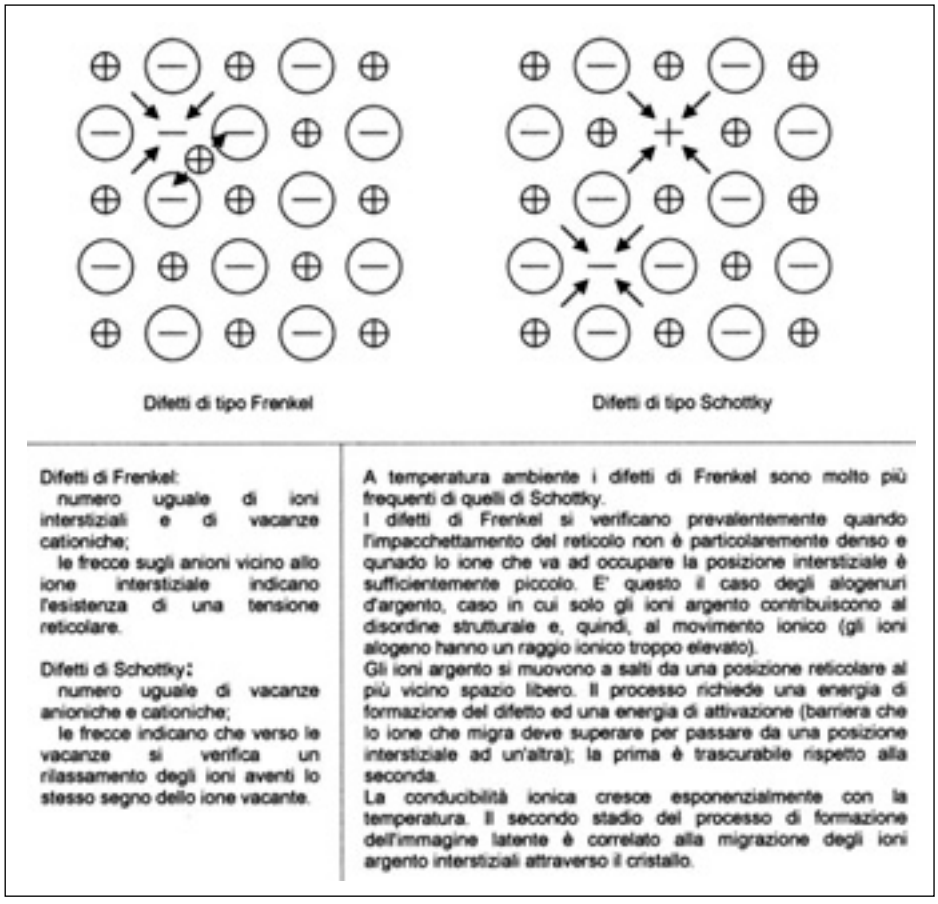
1.



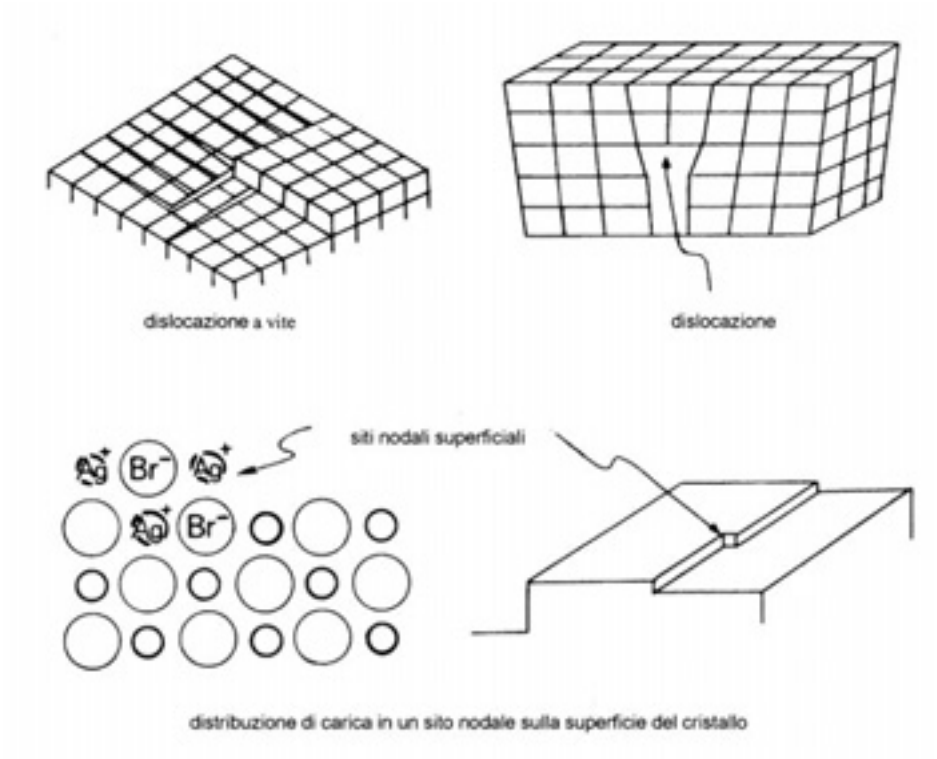
2.



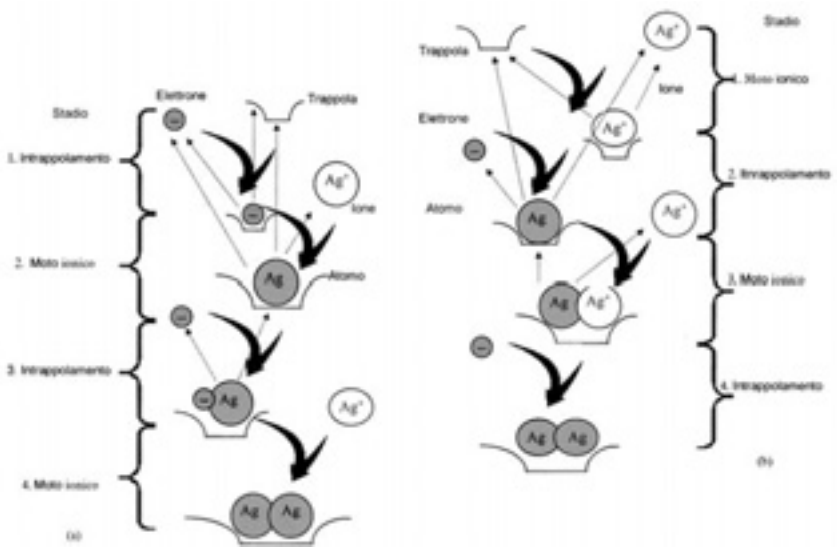
Cristalli di alogenuro d'argento (cloruro o bromuro)



3. Difetti strutturali dei cristalli di alogenuro di argento a livello atomico

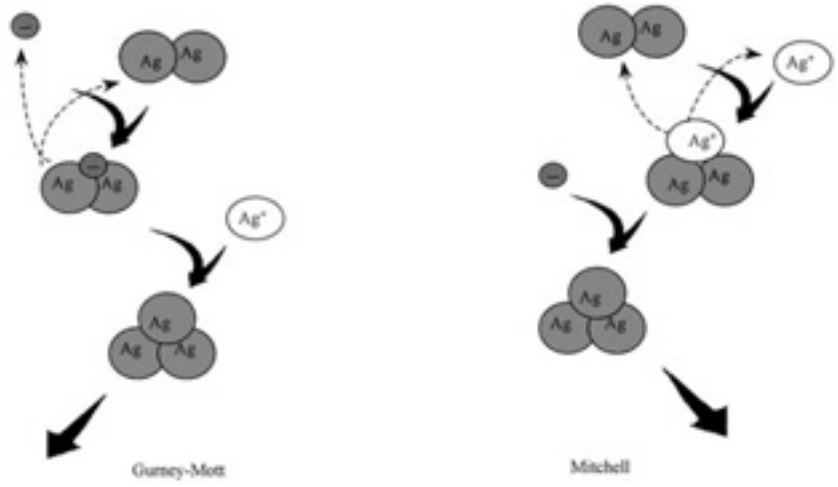


4. Difetti strutturali dei cristalli vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory,* London, John Wiley & Sons, 1972, p. 360.

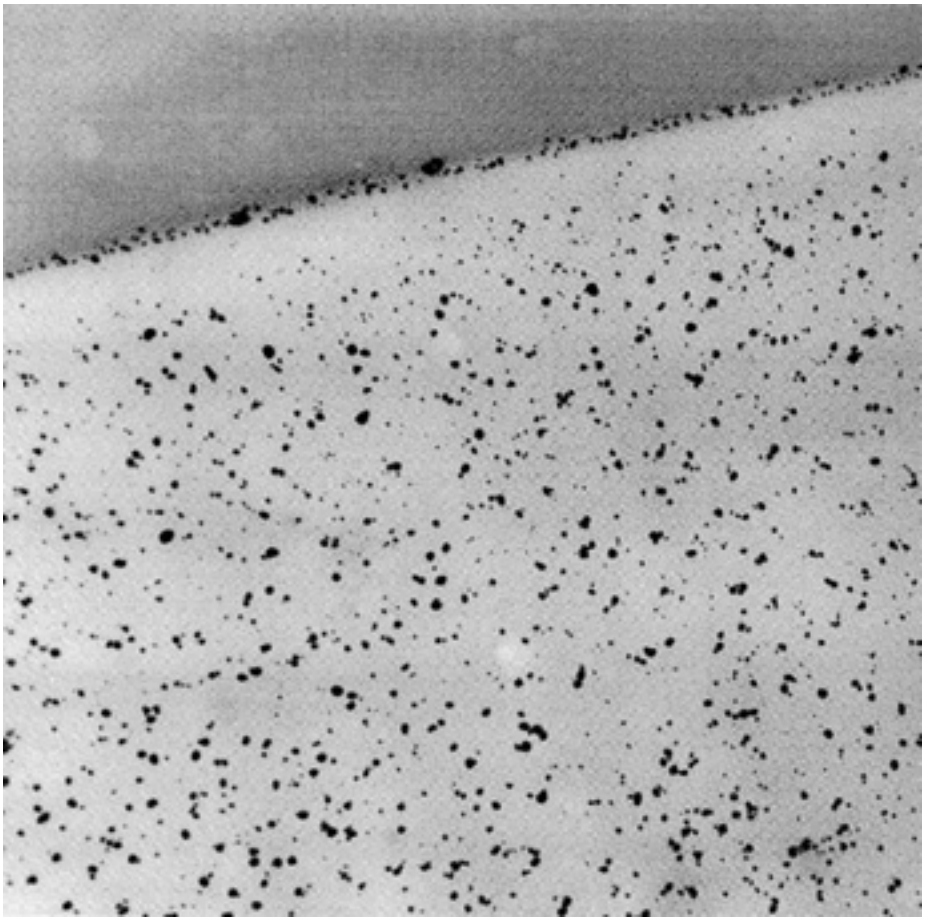


Vedi: J.F. Hamilton, F. Viebach, The mechanism of the formation of the latent image, in The theory of the photographic process, edited by C.E. Kenneth Mees and T.H. James, 1966, N.Y., The Macmillan Company, London, Collier-Macmillan Limited, pp. 87-119.

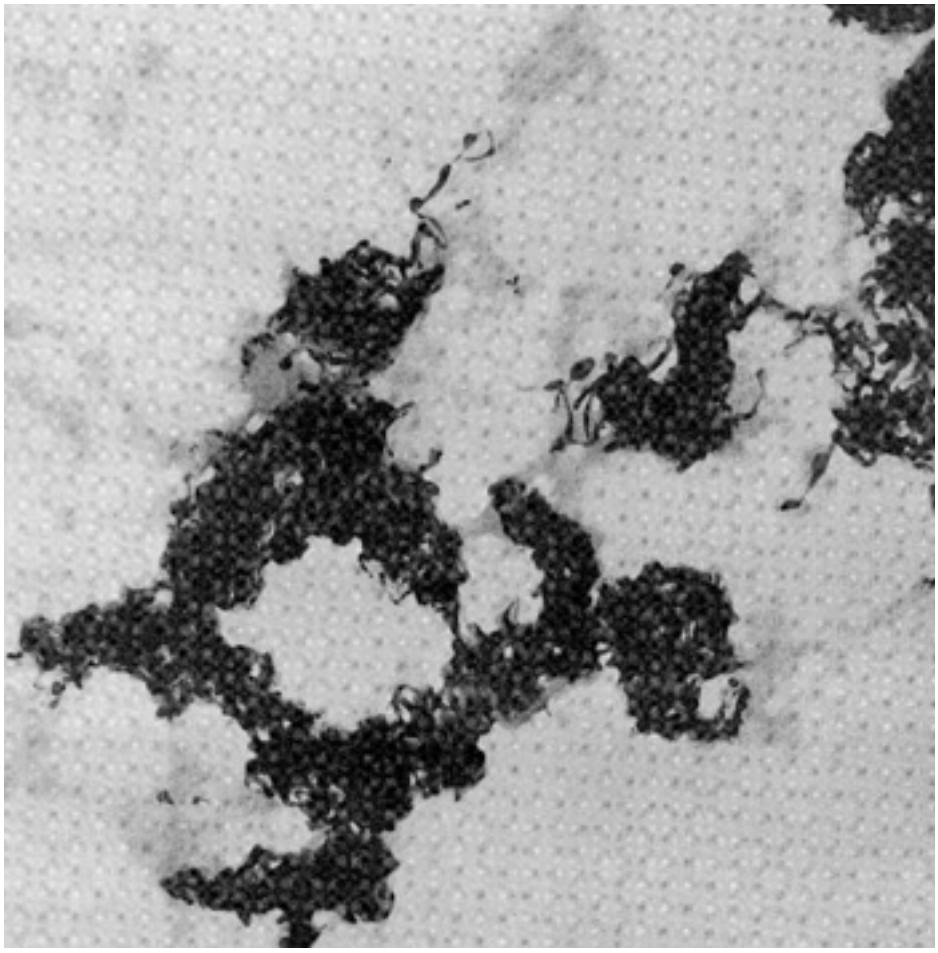
5. Formazione dell'immagine latente: diagramma schematico dello stadio di nucleazione in accordo a una versioe modificata della teoria di Gurney-Mott (a) ed alla teoria di Mitchell (b)



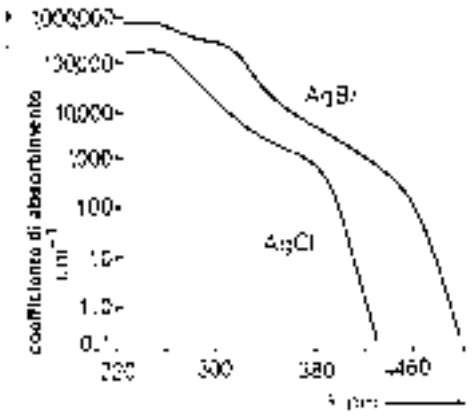
6. Formazione dell'immagine latente: diagramma schematico dello stadio di crescita.



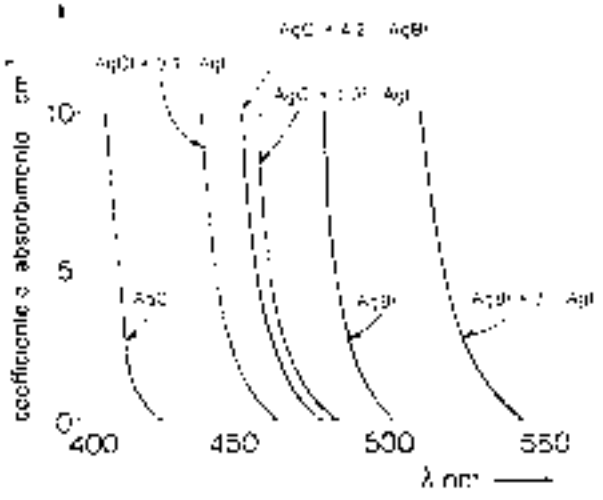
7. Piccole particelle tonde di argento (stampa all'albumina).
vedi: J.M. REILLY, *Care and Identification of 19th Century Photographic Prints*, USA, Eastman Kodak Company, 1986, p. 18.



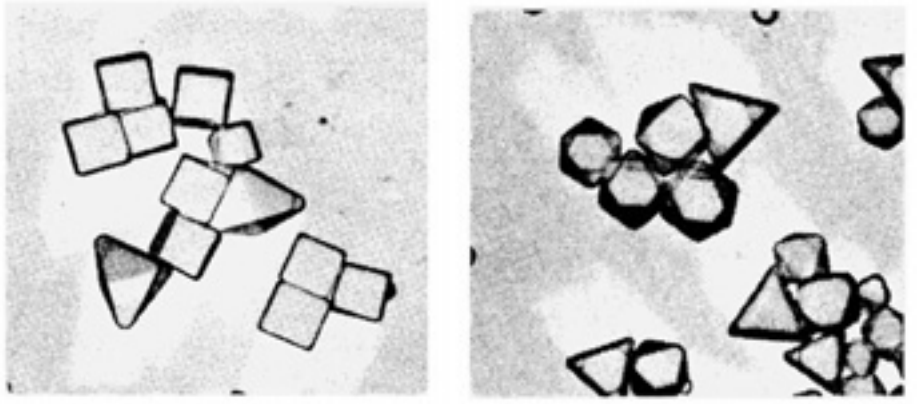
8. Filamenti di argento.
vedi: J.M. REILLY, *Care and Identification of 19th Century Photographic Prints*, USA, Eastman Kodak Company, 1986, p. 18.



9a. Absorbimento spettrale del cloruro e del bromuro d'argento.



9b. Absorbimento spettrale di vari cristalli misti di alogenuri di argento
vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory,* London, John Wiley & Sons, 1972, pp. 364-365



10. Struttura dei cristalli di bromuro di argento ottenuti per precipitazione in una soluzione colloidale di gelatina in acqua.

Caratteristiche sensitometriche dei materiali fotografici

Le principali caratteristiche chimico-fisiche dei composti fotosensibili dell'emulsione fotografica e dei materiali di supporto sono state già descritte nelle parti precedenti. Qui si farà, pertanto, soltanto cenno alle caratteristiche sensitometriche. L'argomento, senz'altro utile nel contesto di questo volume, sarà trattato in modo essenziale, data l'ampia disponibilità sul tema di testi divulgativi e professionali sulla sensitometria.

Caratteristiche sensitometriche

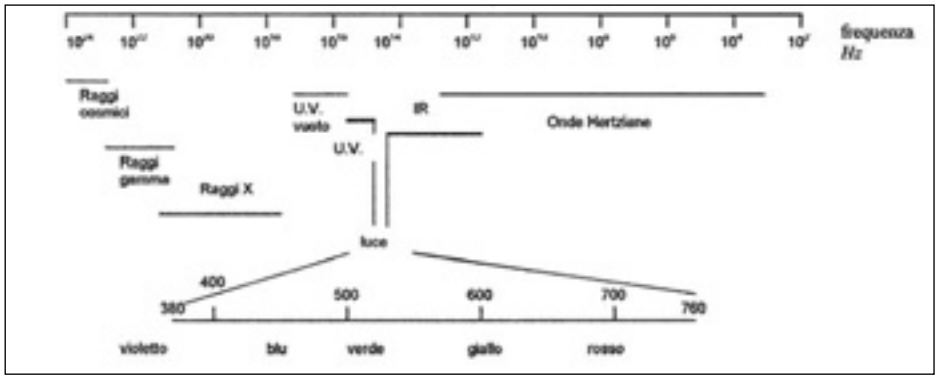
Luce e materia

Per poter meglio comprendere le caratteristiche sensitometriche dei materiali fotografici è utile richiamare qualche nozione sulla luce, le sue interazioni con la materia, le grandezze e le unità di misura fotometriche.

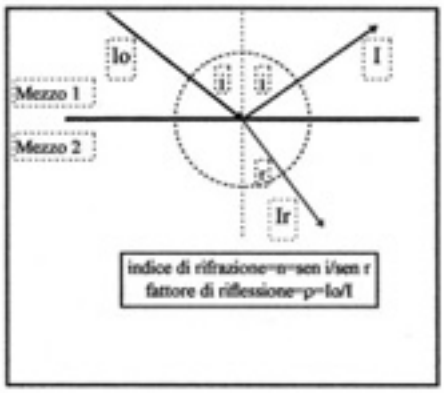
Per quanto riguarda la luce, si ricorda che essa è una forma di energia, cioè una radiazione elettromagnetica; in particolare, il termine comprende sia le radiazioni ultraviolette sia quelle visibili, in pratica quell'intervallo di lunghezze d'onda che va da 200 a 800 nm circa. Come si è già visto, alcuni materiali fotografici sono sensibili alle radiazioni ultraviolette ed a parte o tutte quelle visibili, altri alle radiazioni infrarosse ed altri ancora ai raggi X. Gli spettri delle radiazioni elettromagnetiche citate e d'altre forme di energia radiante sono riportate in fig. 1.

La luce, quando incide sulla superficie di separazione di due mezzi, è riflessa o rifratta[1] (fig. 2).

[1] L'indice di rifrazione è relativo, cioè è quello del secondo mezzo rispetto al primo; soltanto nel caso in cui il primo mezzo è il vuoto l'indice di rifrazione del secondo mezzo si dice assoluto.



1. Spettro elettromagnetico



2. Riflessione e rifrazione della luce

I supporti fotografici sono opachi (una stampa fotografica), oppure trasparenti (una pellicola fotografica). Nel primo caso la luce che incide sulla superficie della stampa non è in grado di attraversarne lo spessore e quindi può essere soltanto più o meno riflessa (le zone più chiare dell'immagine riflettono più luce di quelle più scure). Nel secondo caso la luce attraversa lo spessore dell'emulsione e del supporto, di più in corrispondenza delle zone a maggiore trasparenza (superfici più scure della scena originale riprodotta fotograficamente), di meno in corrispondenza di quelle meno trasparenti (superfici più chiare della scena originale).

Oltre che riflessa o trasmessa, la luce può anche essere assorbita dai materiali.

Il flusso di luce che incide sulla superficie di una fotografia corrisponde, quindi, all'espressione seguente:

$$\Phi i = \Phi r + \Phi a + \Phi t$$

(flusso incidente = flusso rifratto + flusso assorbito + flusso trasmesso)

e di conseguenza, dividendo tutti i membri dell'eguaglianza per il valore del flusso incidente, si ha:

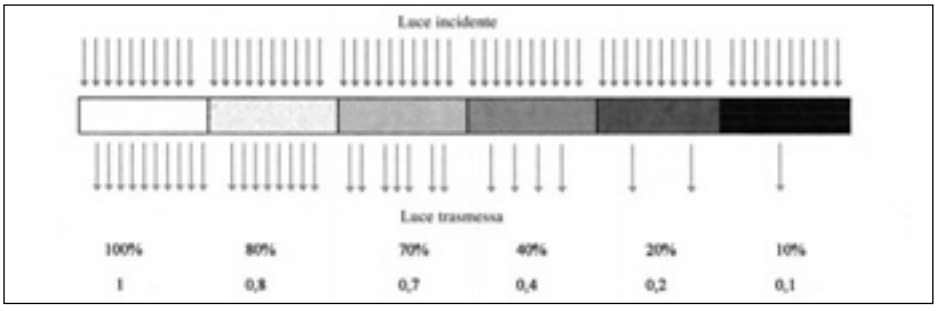
$$(\Phi r/\Phi i) + (\Phi a/\Phi i) + (\Phi t/\Phi i) = 1$$

Il primo termine a sinistra dell'uguaglianza è detto "riflettanza" (ρ), il secondo "assorbanza" (α) ed il terzo "trasmittanza" (τ). Pertanto si può scrivere:

$$\rho + \alpha + \tau = 1$$

(riflettanza + assorbanza + trasmittanza = 1)

La riflettanza, l'assorbanza e la trasmittanza possono essere espresse in percentuale ponendo uguale a 100 il valore del flusso incidente. Consideriamo diverse zone di una pellicola fotografica, esposte in modo da ottenere superfici attigue di "annerimento" crescente:



In fotografia non è comodo ricorrere a valori numerici del tipo indicati in figura per quantificare il "grado di annerimento" di una pellicola. Pertanto, in luogo della trasmittanza

$$T = (\textit{flusso riflesso/flusso incidente})$$

$$T\% = (\textit{flusso trasmesso/flusso incidente})\ 100$$

si preferisce usare la "densità"

$$D = \log_{10} 1/T = -\log_{10} T$$

Analogamente, la riflettanza (superfici opache)

$$R = (flusso\ riflesso/flusso\ incidente)$$

$$R\% = (flusso\ riflesso/flusso\ incidente)\ 100$$

può essere convertita in densità secondo l'uguaglianza

$$D = log_{10}\ 1/R = -\ log_{10}\ R$$

Trattando dei materiali fotografici, nel descriverne le caratteristiche sensitometriche si farà d'ora in poi riferimento soltanto ai valori di densità.

Trasmittanza **T**	Trasmittanza % **T%**	**1/T**	Riflettanza **R**	Riflettanza % **R%**	**1/R**	Densità (di trasmissione o riflessione) **D**
1	100	1	1	100	1	0
0,8	80	1,25	0,8	80	1,25	0,09
0,7	70	1,42	0,7	70	1,42	0,15
0,4	40	2,5	0,4	40	2,5	0,39
0,2	20	5	0,2	20	5	0,70
0,1	10	10	0,1	10	10	1
0,01	1	100	0,01	1	100	2
0,001	0,1	1000	0,001	0,1	1000	3

Grandezze fotometriche

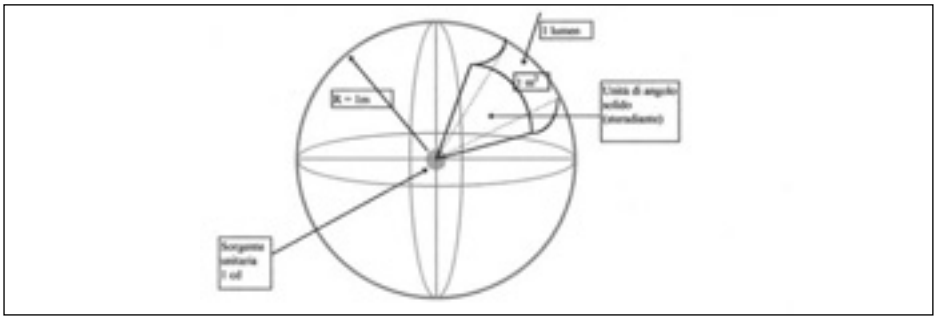
Le grandezze fotometriche e le corrispondenti grandezze energetiche sono riportate in tabella; la fig. 3 illustra gli elementi geometrici della fotometria. Nel caso dei materiali fotografici la grandezza che interessa per quantificare la luce che incide e quindi agisce sull'emulsione è la "quantità d'illuminazione" o "esposizione", cioè il prodotto dell'illuminamento (lux) per la durata dell'esposizione in secondi (in pratica, l'energia irraggiata nell'unità di tempo per il tempo stesso).

L'energia ricevuta da un materiale fotosensibile è quindi proporzionale sia all'illuminamento, sia al tempo e può essere così formulata:

$$Esp = E\ t$$

(esposizione = illuminamento x tempo)

Unità di misura fotometriche				
grandezze fotometriche	*simbolo*	*definizione*	*unità di misura*	*grandezze ed unità energetiche corrispondenti*
intensità luminosa	I	n°fotoni emessi nell'unità di tempo	candela (cd)	intensità di radiazione (watt/sr)
flusso luminoso	Φ	irraggiamento della sorgente puntiforme avente l'intensità di 1 candela entro l'angolo solido unitario[3]	lumen (lm)	flusso raggiante, potenza (watt)
illuminamento	E	flusso di 1 lumen che incide sulla superficie di 1 m^2	lux (lx)	irraggiamento (watt/m^2)
luminanza	L	intensità luminosa di 1 candela distribuita su una sup. di 1 m^2, oppure flusso di 1 lumen emesso o riflesso da una superficie di 1 m^2 nella direzione perpendicolare alla superficie	cd/m^2	radianza (watt/sr m^2)
quantità di luce convenzionale		flusso di 1 lumen che incide in 1 sec su una superficie		energia irraggiata (joule, watt)



3. Elementi geometrici di fotometria.

[2] 1 candela = 0,98 candela standard.

[3] Una sorgente puntiforme dell'intensità di una candela emette un flusso totale di 4π lumen; l'angolo solido totale che comprende tutte le direzioni dello spazio vale 4π steradianti. Steradiante è l'unità di misura degli angoli solidi, è cioè l'angolo del cono che sottende la calotta di 1 m^2 in una sfera con raggio 1m.

[4] lx=lm/m^2

Si riporta l'equivalenza tra le diverse grandezze con cui può essere espressa l'esposizione è la seguente:

$$Esp = lux\ sec = (lm/m^2)\ sec = (watt/m^2)\ sec = joule/m^2 = metro\ candela\ sec$$

Il risultato dell'esposizione sul materiale fotosensibile è una densità più o meno elevata; per un determinato materiale ed a parità d'altre condizioni è sufficiente, per ottenere una determinata densità, che sia costante il prodotto $E\,t$. Questo comportamento è noto come "legge di reciprocità": si può ad esempio aumentare l'intensità e diminuire il tempo rispetto a valori già utilizzati in modo tale da ottenere lo stesso risultato d'annerimento (densità) sulla fotografia.

$$(1/10\ lux)\ (1/10\ sec) = (1\ lux)\ (1/100\ sec) = (1/100\ lux)\ (1\ sec)$$

La legge di reciprocità presenta, per alti e per bassi livelli d'esposizione, deviazioni dal comportamento descritto; ad esse si farà cenno più avanti.

Densitometria

La misura della densità prodotta dall'esposizione alla luce dei materiali fotografici si misura con il densitometro. Alcuni densitometri possono essere utilizzati soltanto per l'analisi di materiali fotografici con supporto trasparente (pellicole), altri sia di materiali trasparenti che opachi (stampe). La densità risultante per una data emulsione [5] e per una determinata esposizione dipende da numerosi fattori, quali il tipo di sviluppo, la temperatura ed il tempo di trattamento.

Non sempre l'immagine che si forma ha un tono neutro: in alcuni casi, infatti, grane molto fini possono produrre toni tendenti al marrone con conseguente maggiore assorbimento della luce blu rispetto a quella rossa.

Normalmente, tuttavia, per le misure della densità risultante sui materiali fotografici in bianco e nero è sufficiente l'impiego di densitometri il cui sistema ottico non prevede la selezione di filtri, necessari invece per l'analisi d'immagini a colori.

In fig. 4 è riprotto un densitometro per pellicole microfilm in bianco e nero, in fig. 5 un altro adatto a misure per trasmissione e riflessione per materiali in bianco e nero ed a colori.

---

[5] Sono qui esclusi i materiali fotografici ad annerimento diretto.

Il densitometro permette di quantificare la risposta dei materiali fotografici all'esposizione e al successivo trattamento; il suo impiego, è pertanto indispensabile in sensitometria, tecnica che consiste nell'esporre il materiale fotosensibile in modo noto ed ordinato.

I densitometri trovano anche impiego per prove tecnologiche finalizzate alla verifica dello sbiadimento nel tempo delle fotografie (in condizioni naturali, in ambienti inquinati o durante prove d'invecchiamento accelerato in celle climatiche) e della conseguente diminuzione del contrasto.

Sensitometria [6]

Il termine "sensitometria", se inteso in modo restrittivo, si riferisce soltanto alla misura della sensibilità (o rapidità) di un materiale fotosensibile. In pratica, tuttavia, essa investe un campo più vasto. Si daranno, quindi, più avanti anche gli elementi fondamentali per una valutazione (oggettiva e soggettiva) complessiva del prodotto finale del processo fotografico (immagine) e dei fattori che influiscono sul risultato.



4. Densitometro per trasmissione.

Incrementando progressivamente l'esposizione di un'emulsione fotografica, mantenendo però rigorosamente costanti tutte le altre variabili (sorgente di luce, emulsione, prodotti e modo di trattamento) e registrando per ogni valo-

---

[6] G. L. WALKEFIELD, *Practical Sensitometry*, London, Fountain Press Ltd, 1970.

re d'esposizione l'annerimento ottenuto in termini di densità, è possibile costruire la "curva caratteristica"[7].

Usualmente si procede nel modo seguente:

1. esposizioni progressivamente, crescenti;
2. trattamento dell'emulsione in condizioni normalizzate;
3. misura della densità risultante in corrispondenza d'ogni diversa esposizione;
4. registrazione dei risultati ottenuti (densità) in funzione dell'esposizione.

Il grafico che ne risulta è la curva caratteristica dell'emulsione fotografica. Un esempio di curva, ricavata da ipotetiche densità ottenute su una pellicola esposta progressivamente in modo discreto per ottenere annerimenti crescenti, è rappresentata in fig. 5.

Prima di vedere quali informazioni si possono ricavare dalla curva è meglio approfondire l'esempio appena fatto per introdurre sull'asse delle *X* del grafico i valori crescenti dell'esposizione data alla pellicola fotografica su superfici contigue ("gradini" o "steps").

Per sottoporre ad una serie d'esposizioni crescenti un film fotografico si può:

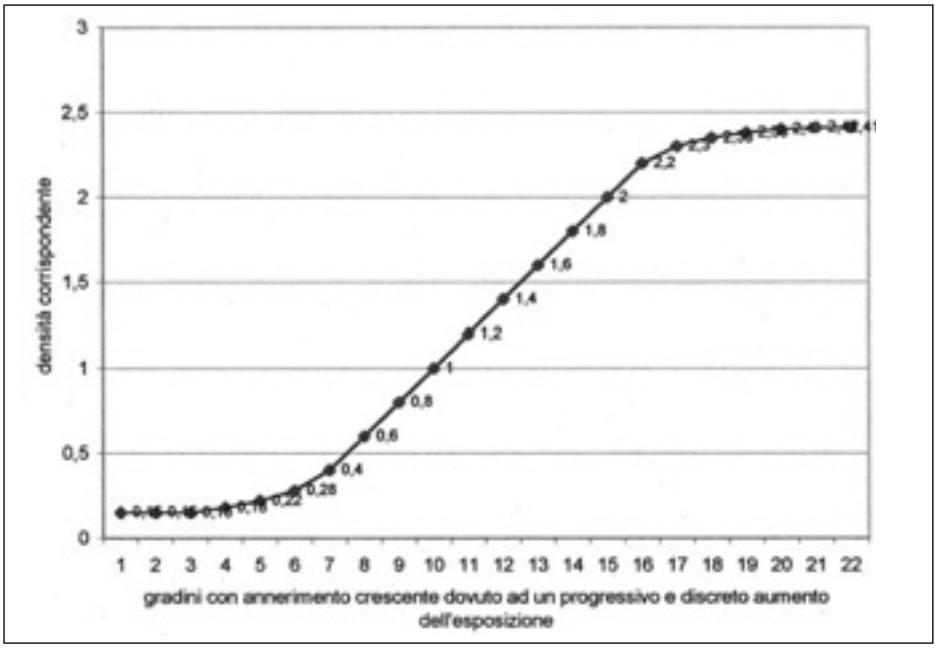
- tenere costante l'illuminazione del campione e differenziare la durata di date esposizioni,
  oppure
- mantenere costante il tempo d'esposizione e modulare l'intensità della luce.

Utilizzando un sensitometro si può disporre di una serie di valori logaritmici crescenti dell'esposizione *log E t* (*E* è espressa in *lux*, *t* in *secondi*), valori che vanno riportati sull'ascissa *X* delle coordinate cartesiane (l'ordinata *Y* è per le densità corrispondenti misurate sulla pellicola). In fig. 6 è riportato uno schema semplificato di un sensitometro, il cui principio di funzionamento si basa sulla prima delle opzioni descritte (illuminazione costante).

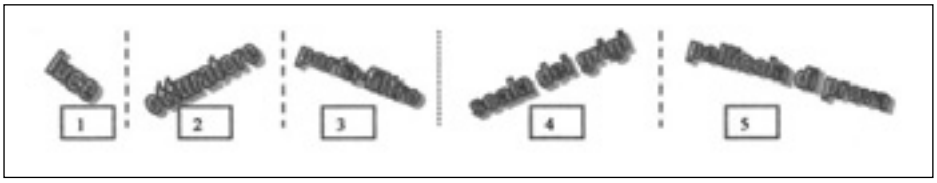
Per usi diversi dalla determinazione della sensibilità o rapidità nominale dell'emulsione, per praticità si ricorre spesso a valori relativi dell'esposizione anziché assoluti.

---

[7] La curva caratteristica è detta anche sensitometrica o di annerimento oppure, ancora, di gradazione.



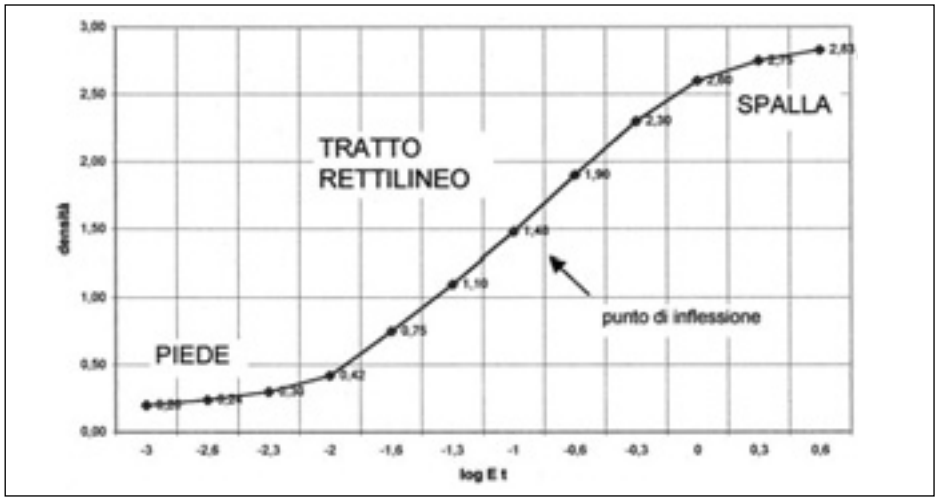
5. Esempio di curva sensitometrica.



6. Schema di un sensitometro.

Esempio di calcolo, per date esposizioni, del logaritmo assoluto e relativo delle esposizioni stesse													
Lux sec	1/1000			1/100			1/10			1			10
Log E t	-3,00	-2,6	-2,3	-2	-1,6	-1,3	-1	-0,6	-0,3	0	0,3	0,6	1
Log rel (E t)	0			1			2			3			4

Per bassi valori d'esposizione è riconoscibile, sulla curva, un tratto detto comunemente "piede", seguito da un tratto rettileneo e poi da una "spalla"; è riconoscile anche un punto d'inflessione (figg. 7 e 8).



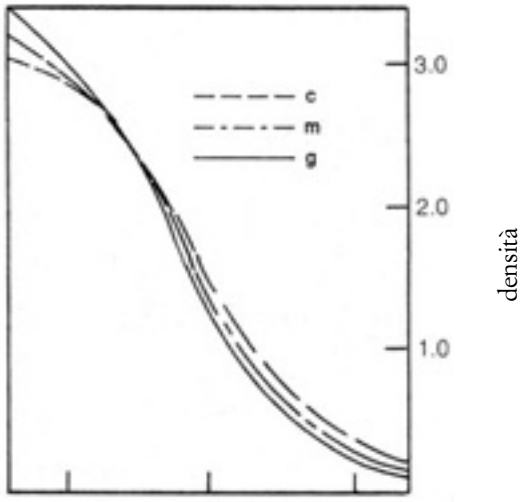
7. Curva caratteristica.

Le informazioni che si possono ricavare dalla curva sensitometrica sono:

- *rapidità*
- *contrasto*
- *latitudine d'esposizione*

La rapidità di un'emulsione corrisponde concettualmente al minimo annerimento percepibile. Essa può essere determinata con diversi metodi. Alcuni esempi sono illustrati in fig. 9.

La rapidità dipende (oltre che dalle caratteristiche proprie dell'emulsione) dalla "temperatura di colore" della luce alla quale la pellicola fotosensibile è esposta, dall'esposizione, dal tipo di sviluppo, dalla sua temperatura, agitazione e durata. I metodi "normalizzati" tengono conto di tutte queste variabili in modo tale che, stabilite rigorosamente le condizioni d'esposizione e trattamento, il risultato numerico relativo alla misura della sensibilità di un tipo di pellicola sia riproducibile (anche effettuando le misure in laboratori diversi) e che i risultati di metodi diversi siano comunque comparabili.



8. Esempio di curva caratteristica di una diapositiva a colori
Vedi: G.H. WAKEFIELD, *Practical Sensitometry*, London, Fountain Press, 1970.

Il contrasto è, in pratica, la misura della rapidità d'aumento della densità *D* con l'esposizione *E*. Il parametro di valutazione del contrasto è la pendenza della tangente alla curva caratteristica al suo punto d'inflessione:

$$D = f\,(\log E)$$

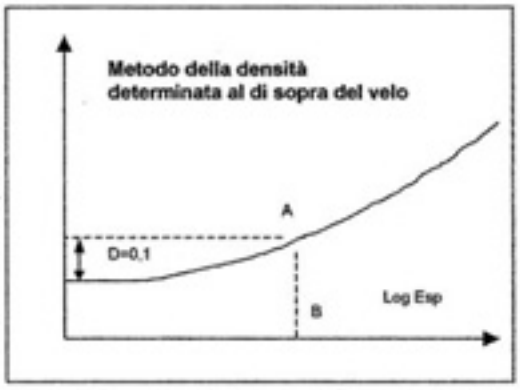
Il contrasto può essere indicato come:
- "gradiente"
- "gradiente medio"
- "gamma"
- "indice di contrasto"
- "gradazione"

Il *gradiente* è la pendenza in un punto della curva (fig. 10).

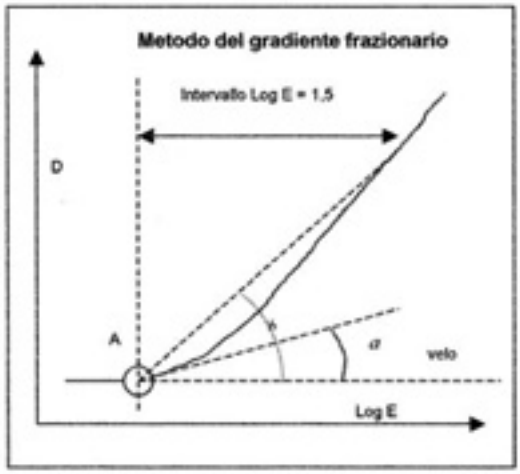
Il *gradiente medio*[8] è la pendenza della retta che unisce due punti della curva caratteristica; questo è un numero che può essere calcolato tra due punti qualunque (fig. 11).

---

[8] Il gradiente è la pendenza in un determinato punto della curva caratteristica; ad esso si ricorre pertanto nell'analisi di parti non rettilinee della curva caratteristica.

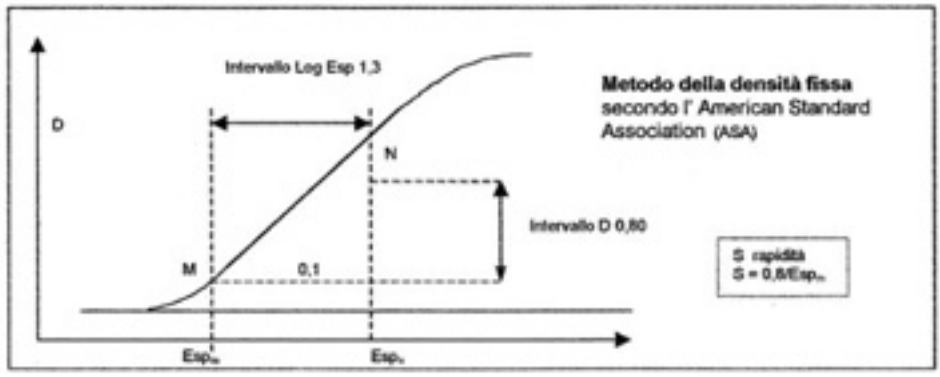


Metodo della densità determinata al di sopra del velo
Si basa sulla l'illuminazione minima per produrre, in condizioni normalizzate, una densità 0,1 al di sopra del velo. Si legge il numero di scala (punto di intersezione B) corrispondente a D=0,1 al di sopra del velo.
Utilizzando questo metodo si può verificare che due curve abbiano lo stesso valore numerico di sensibilità, anche se sono molto diverse dal punto di vista della sensibilità pratica (sensibilità di un materiale fotografico esposto e sviluppato in modo normale applicato in pratica).



Metodo del gradiente frazionario
Il metodo si basa sul valore di esposizione, che, sulla curva caratteristica, fornisce un punto per il quale la pendenza della tangente alla curva è 0,3 quello della pendenza media su un intervallo 1,5 Log Esp partendo da quel punto.

Metodo della densità fissa
L'esposizione minima Esp_m è quella necessaria per produrre una D=0,1 al disopra del velo. L'esposizione Esp_n è 1,3 unità logaritmiche più grande di Esp_m. Il tempo di sviluppo è scelto in modo che la differenza di densità tra i punti N e M sulla curva caratteristica sia 0,8 (+/- 0,05). Il gradiente tra M e N è 0,62. La rapidità S è data dal rapporto tra 0,8 e Esp_m.



Metodo della densità fissa
secondo l' American Standard Association (ASA)

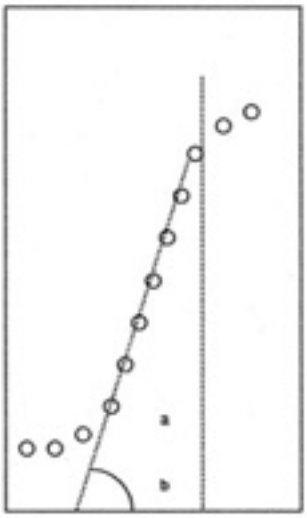
9. Rapidità e curva caratteristica



10. Gradiente.



11. Gradiente medio.



12. Gamma.

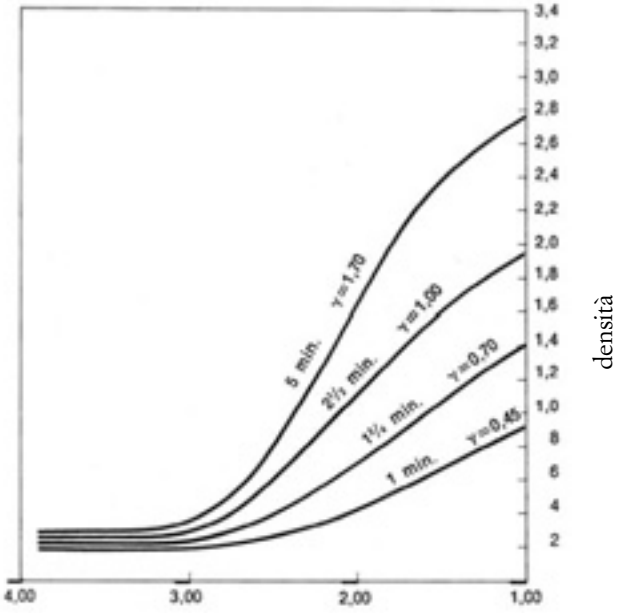
Il *gamma*, invece, è il gradiente massimo della curva; se la curva stessa (come in genere avviene) ha un tratto rettilineo, il gamma è la pendenza di questo stesso tratto (fig. 12).

$$g = tang\ \alpha$$

Come la rapidità, anche il gamma dipende, per una data emulsione (figg. 13 e 14), da diversi fattori, quali natura e composizione del tipo di sviluppo, tempo e temperatura di trattamento, condizioni d'agitazione (continua, intermittente, assente). Nel confrontare tra loro differenti emulsioni (pellicole fotografiche o carte da stampa fotosensibili) è necessario mantenere invariate tali condizioni. D'altra parte, la possibilità di ottenere risultati diversi al variare di tali condizioni consente gradi di libertà utilizzabili per ottenere l'effetto desiderato, aumentando o diminuendo intenzionalmente il gamma di contrasto.

Si presentano casi in cui negativi aventi lo stesso "gamma" forniscono, in fase di stampa (anche se con lo stesso tipo di carta fotografica, in condizioni predefinite e controllate di trattamento), positivi non identici tra loro.

Per ovviare all'inconveniente (dovuto al fatto che il gamma dipende soltanto dalla pendenza del tratto rettilineo della curva) e per compensare le differenze di forma delle curve caratteristiche (soprattutto nella parte più bassa,

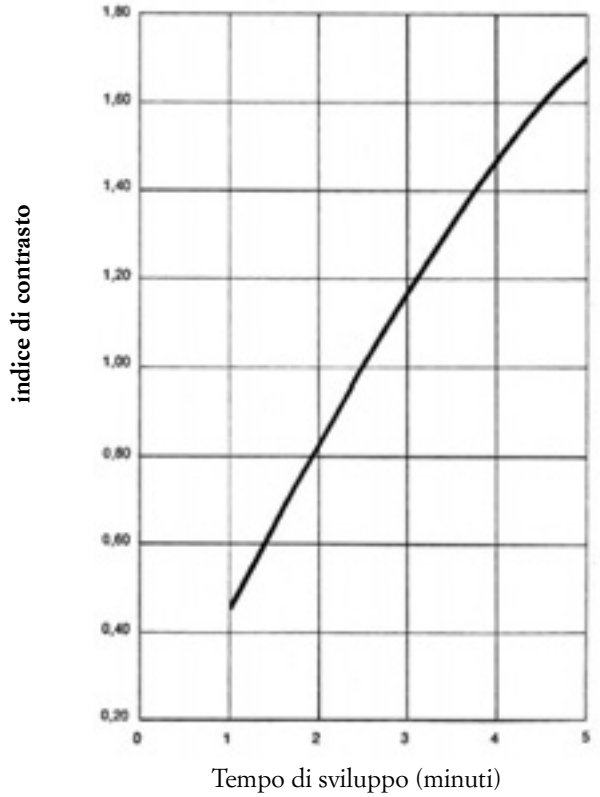


13. Effetto del tempo di sviluppo sul gamma.
(vedi: KODAK, *Il trattamento nella fotografia in bianco e nero*, Kodak, 1979).

quella prossima o corrispondente al "piede") è stato definito un altro parametro, l'*indice di contrasto*, che esprime la pendenza media relativa alla parte più utilizzata della curva caratteristica (fig. 15).

Il gradiente medio, il gamma e l'indice di contrasto si esprimono con numeri che danno una misura oggettiva del contrasto di un'immagine fotografica negativa o positiva che sia. Diversamente, la *gradazione* si riferisce ad un concetto relativo alla curva caratteristica nel suo insieme; il termine è più frequentemente utilizzato per indicare il contrasto dei diversi tipi di carte fotografiche (molto morbida, morbida, media, dura, molto dura, extra dura).

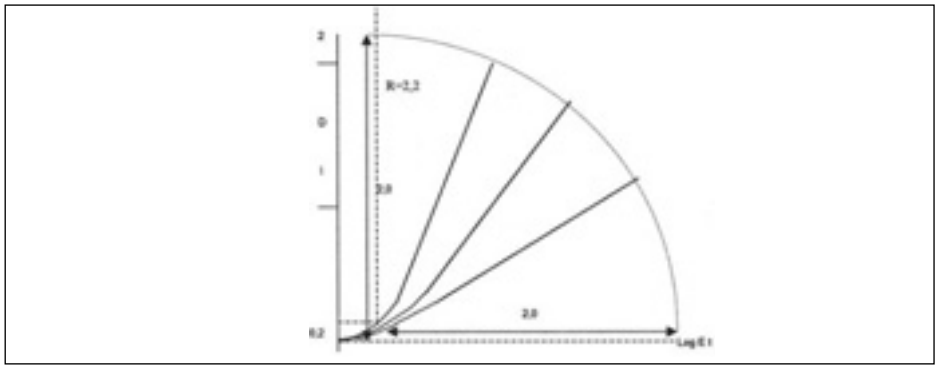
La latitudine d'esposizione o *di posa* è la capacità dell'emulsione di riprodurre la scena originale in modo sufficientemente fedele, pur con differenti valori d'esposizione. In pratica, la latitudine d'esposizione consiste nel numero di volte che il *log E* della scena (ambiente in esterno, ambiente interno, persona, oggetto, documento, libro ecc.) può essere posto sulla curva caratteristica ad intervalli di 0,3 *log E*.



14. Esempio di relazione tra l'indice di contrasto ed il tempo di sviluppo.
(vedi: KODAK, *Il trattamento nella fotografia in bianco e nero*, Kodak, 1979).

Potere risolvente

Emulsioni diverse riproducono maggiori o minori dettagli (tratti, linee, punti ecc.) della scena o dell'oggetto fotografato restituendoli più o meno finemente, più o meno nettamente separati fra loro. Questa capacità, in alcuni casi alquanto ridotta, in altri elevata, è nota come potere risolvente o di risoluzione del materiale fotografico utilizzato. Il potere risolutivo dipende non solo dalla natura dell'emulsione fotografica e dal trattamento chimico, ma anche dal tipo d'immagine test utilizzata per poterlo valutare, dalle caratteristiche degli apparati e delle ottiche di ripresa, d'analisi dell'immagine e, infine, dalle condizioni d'osservazione.



15. Indice di contrasto.
(vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972).

Un tipo d'immagine test è la *ISO test chart n. 2*. L'osservazione al microscopio della riproduzione su pellicola della carta test è fatta a circa 50-100 ingrandimenti.

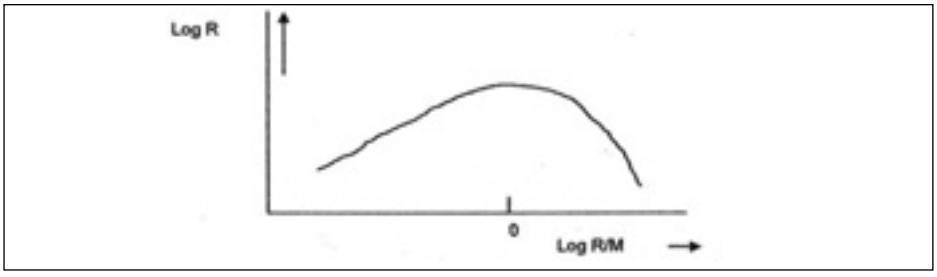


Esempio di classificazione del potere risolutivo	
Linee/mm	*Classificazione*
< 55	Basso
56-68	Moderatamente basso
69-95	Medio
96-135	Alto
136-225	Molto alto
>225	Estremamente alto

In tabella è riportato il potere risolutivo espresso in linee/mm di alcune pellicole e una loro classificazione relativa, in fig. 16 l'ingrandimento ottimale per la determinazione del potere risolitivo.

Per quanto riguarda i metodi di misura, oltre a quello ottico appena descritto ed altri simili, si cita qui anche il metodo interferenziale. Mentre l'uso di un microscopio ottico comporta margini d'errore perché la valutazione dipende anche dall'osservatore, altri metodi strumentali quali quello della funzione di trasferimento di modulazione sono, invece, oggettivi.

Come si vedrà più avanti, il concetto e il termine di "risoluzione" non va confuso con quello di definizione, più complesso e "soggettivo".



16. Ingrandimento ottimale M per la determinazione del potere risolutivo R.

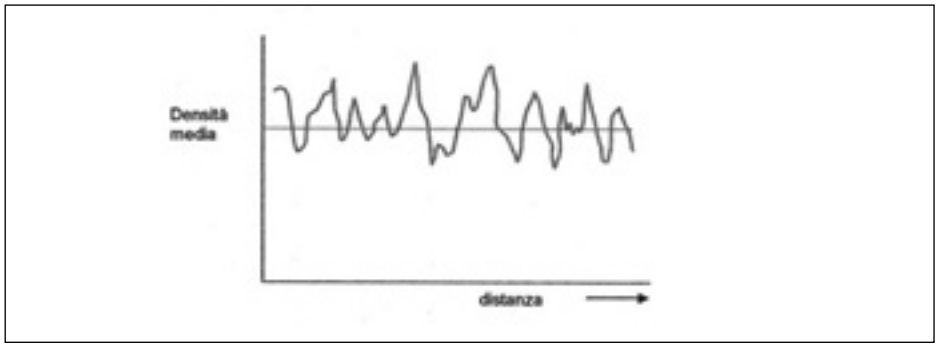
Grana

La qualità dell'immagine fotografica dipende, oltre che dagli elementi già indicati, anche dalla *grana* dell'emulsione. Il termine trova equivalenza nel design e nella comunicazione visiva in quello inglese "texture". In fotografia la grana è un indice della grandezza dei cristalli d'alogenuro d'argento dispersi nell'emulsione. In genere, una grana più grossa caratterizza emulsioni rapide, una fine quelle a bassa sensibilità. Le differenze, una volta sviluppata l'emulsione, possono risultare evidenti osservando l'immagine a sufficienti ingrandimenti. L'impressione soggettiva che ne deriva è detta *granulosità* (o granulazione).

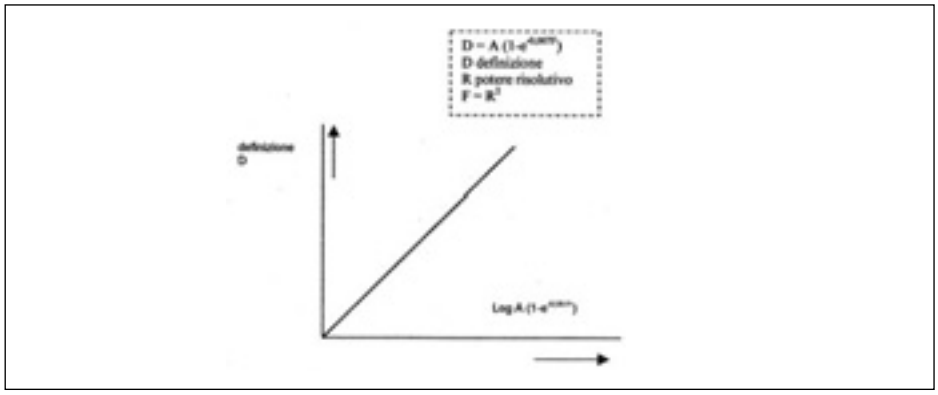
La *granularità,* pur riferendosi sempre alla sensazione di non omogeneità di un'immagine*,* mette in relazione l'aspetto visuale soggettivo con misure strumentali ed oggettive della grandezza dei "grani" e dei loro agglomerati. Per la misura pratica della granularità occorre un microdensitometro per rilevare le fluttuazioni della densità in una zona apparentemente uniformemente annerita. La granularità si basa sulla legge di Selwyn:

$$G = \sigma_d \sqrt{2a}$$

(*G* granularità, σ_d deviazione standard della distribuzione delle fluttuazioni di densità*, a* apertura di scansione)



17. Traccia microdensitometrica.

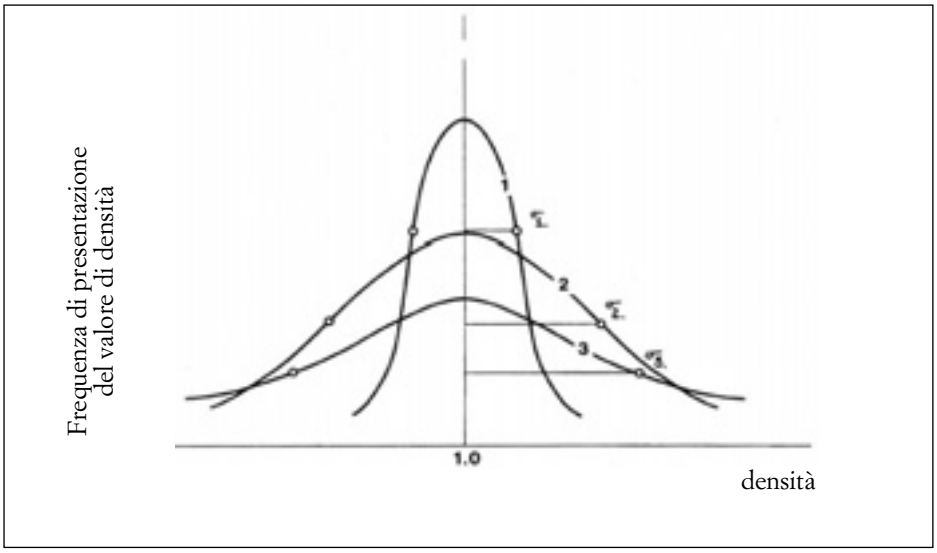


18. Dipendenza della definizione dall'acutanza e dal potere risolutivo.
(vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972).

La granularità (traccia microdensitometrica di un'area uniformemente esposta e sviluppata) dipende da:
- frequenza delle fluttuazioni di densità per unità di lunghezza;
  ampiezza delle variazioni di densità intorno al valore medio.

Definizione

Quando si osserva un'immagine fotografica si ha la sensazione di una maggiore o minore *definizione*. L'impressione che l'occhio trasmette al cervello e



19. Esempio di distribuzione normale della granularità.
(vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972).

che è interpretata come maggiore o minore definizione, pur essendo soggettiva, include più caratteristiche fisiche dell'immagine stessa, quali il potere risolutivo, la granulosità e la scala dei toni già descritte. L'impressione include, inoltre, l'*acutanza*, caratteristica tecnica oggettivamente misurabile corrispondente al concetto (soggettivo) di *acutezza*. L'acutezza è correlata alla valutazione che un osservatore può dare del limite di distinzione tra due macchie vicine che differiscono per la luminanza o per il colore.

Effetti fotografici

Si descrivono brevemente:
- l'effetto di reciprocità;
- l'effetto di intermittenza;
- l'effetto Clayden;
- l'effetto Villard;
- la solarizzazione;
- l'effetto Herschel.

Nella descrizione si fa ampiamente riferimento al testo ed alle definizioni di P. Kowaliski[9].

L'effetto di reciprocità è collegato alla definizione stessa dell'esposizione:

$$Esp = E\,t$$

L'uguaglianza di cui sopra evidenzia che, per ottenere una determinata esposizione dell'emulsione alla luce (cioè per ottenere un dato annerimento), si può variare sia l'intensità di illuminazione che il tempo di esposizione, purché il loro prodotto resti costante. La legge, però, vale entro dei limiti, e fa difetto per alti e bassi livelli del flusso luminoso attivo.

Per alti livelli di flusso, infatti, la velocità dei "fotoni" incidenti è troppo grande, gli elettroni liberati hanno difficoltà a trovare trappole libere per fissarsi alla superficie del cristallo e gli ioni Ag^+ migrano troppo lentamente per combinarsi immediatamente con i fotoelettroni liberati dalla radiazione incidente.

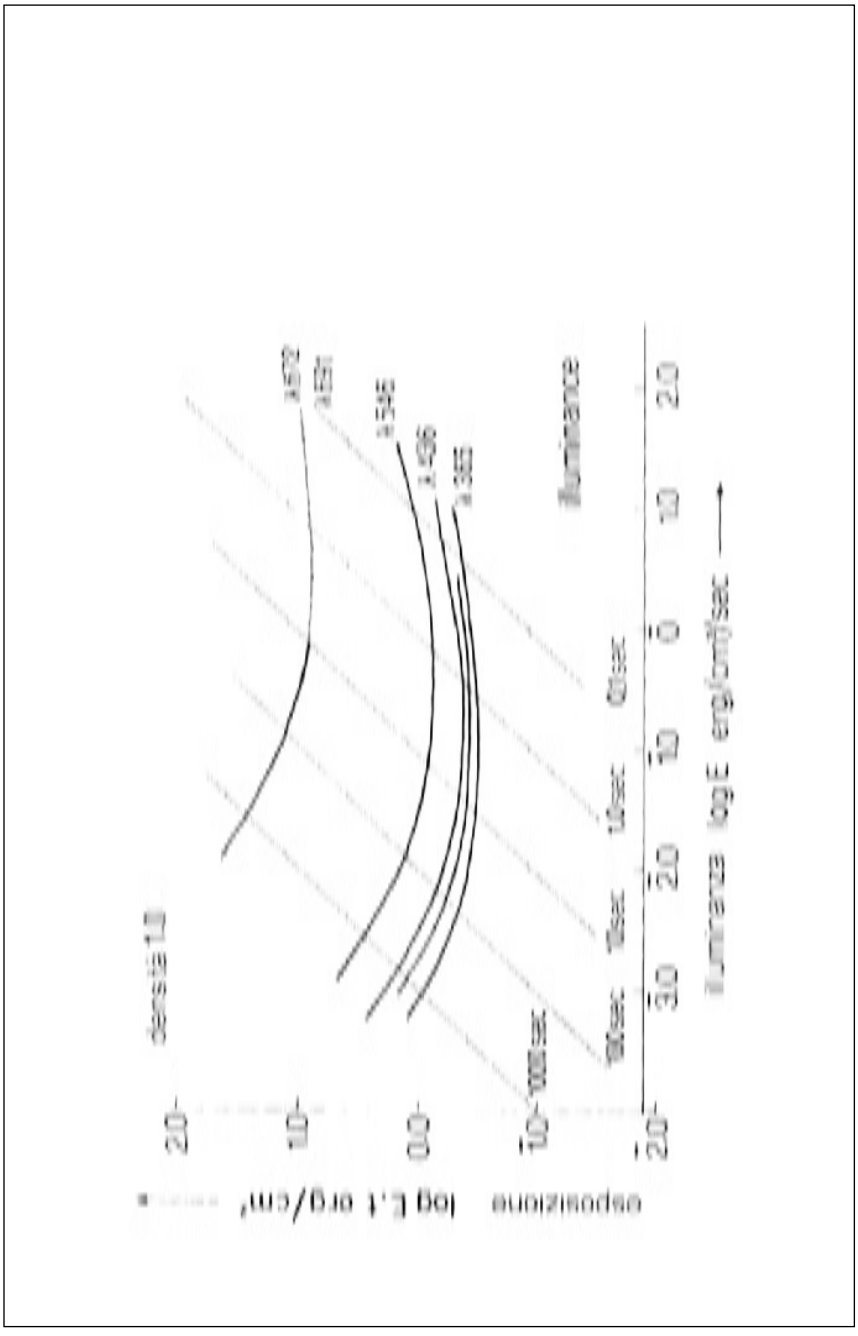
Per bassi livelli di flusso, invece, la formazione dei fotoelettroni è meno frequente, il numero di atomi di Ag formati non è sufficiente per dare la stabilità richiesta all'immagine latente, che si disintegra per effetto dell'agitazione termica prima di aver avuto il tempo di stabilizzarsi.

Il difetto della legge di reciprocità dipende anche dalla temperatura alla quale avviene l'esposizione:

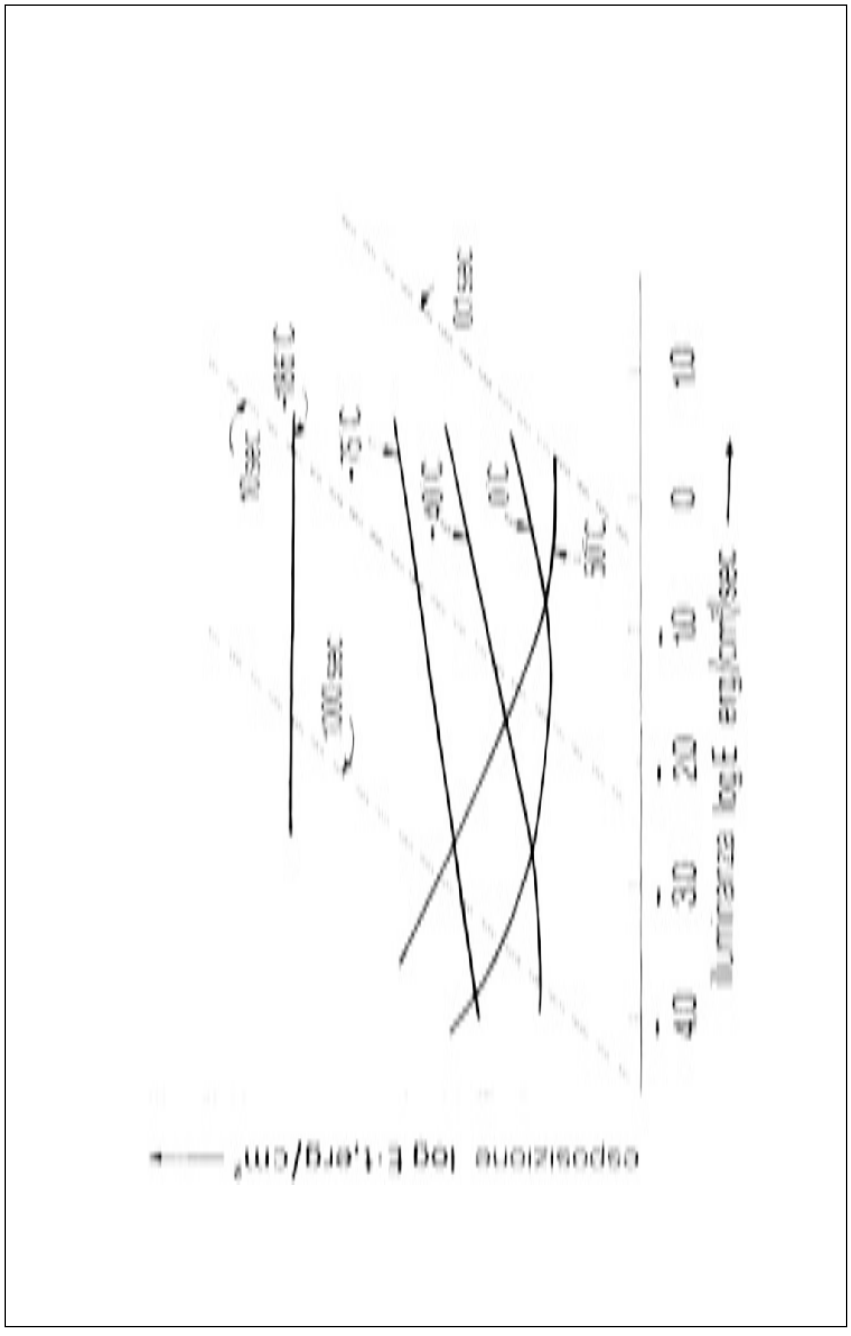
- per alti valori di esposizione, l'efficienza dell'esposizione diminuisce con il diminuire della temperatura a causa della bassa migrazione ionica;
- per bassi valori dell'esposizione, l'efficienza prima aumenta con il diminuire della temperatura e poi diminuisce di nuovo. L'aumento è dovuto al fatto che, pur decrescendo la migrazione ionica con l'abbassarsi della temperatura, prevale su questo effetto quello positivo della più bassa disintegrazione termica dell'immagine latente;
- abbassando ulteriormente la temperatura, la diminuzione della migrazione ionica è determinante e l'efficienza diminuisce;

---

[9] P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972.



20. Esempio di un tipico comportamento di reciprocità.
(vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972).



21. Dipendenza del difetto di reciprocità dalla temperatura durante l'esposizione.
(vedi: P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972).

- a -186℃ la reciprocità è osservata, a condizioni di esposizione ovviamente maggiori della temperatura ambiente; l'immobilità ionica durante l'esposizione è il fattore di controllo predominante, il livello di energia del flusso è senza incidenza.

Nel caso in cui il tempo di esposizione è inferiore al tempo minimo richiesto per neutralizzare il fotoelettrone intrappolato con uno ione argento interstiziale, soltanto pochi elettroni intrappolati sulle imperfezioni del cristallo o nelle impurezze contribuiscono all'immagine latente, mentre gli altri vanno perduti. In queste condizioni, come in quella delle basse temperature, il controllo del processo è dovuto alla migrazione ionica.

L'effetto di intermittenza si manifesta quando si fa uso di esposizioni intermittenti (*n* esposizioni parziali ciascuna di tempo uguale a t/n).

Per bassi livelli di illuminazione gli impatti dei fotoni sul cristallo avvengono a distanza di tempo. L'interruzione aumenta la probabilità della disintegrazione termica degli atomi d'argento formati prima del loro rinforzo e, quindi, diminuisce ulteriormente la già limitata azione dell'esposizione a basso livello.

Per alti livelli di illuminazione i fotoni incidenti sono troppo numerosi perché tutti i fotoelettroni liberati contribuiscano all'immagine latente. L'intermittenza fornisce agli ioni interstiziali Ag^+ il tempo richiesto per neutralizzare gli elettroni disponibili e, di conseguenza, l'efficienza aumenta.

L'effetto delle esposizioni intermittenti non si presenta per frequenze molto basse. Incrementando la frequenza delle interruzioni, l'effetto finale si avvicina a quello di una esposizione continua ad una illuminanza uguale alla media di quella delle esposizioni interrotte.

L'effetto Clayden consiste nella desensibilizzazione dell'emulsione fotografica dovuta un breve flash di alta intensità. Il flash provoca la formazione di un grande numero di punti interni di immagine latente finemente dispersi a causa dell'incidenza simultanea di un gran numero di fotoni. Questi punti costituiscono trappole molto efficienti, più efficienti che quelle naturali alla superficie dei cristalli. I fotoelettroni di una successiva esposizione con più bassa densità del flusso luminoso e maggiore durata si fissano sulle trappole interne più efficienti e non formano così l'immagine latente in superficie necessaria per rendere il cristallo sviluppabile.

L'effetto Villard è l'eliminazione, mediante un flash uniforme di luce visibile a bassa luminanza, del risultato di una esposizione ai raggi X. Con l'esposizione ai raggi X si ottengono un gran numero di siti di immagine latente alla superficie ed all'interno del cristallo; con il successivo flash di luce visibile si "rialogenizzano" i punti in superficie per l'eccesso di alogeno libero.

La solarizzazione è dovuta ad una esposizione eccessiva: l'immagine latente superficiale subisce il fenomeno della "rialogenazione" (gli alogeni sono in eccesso rispetto alla capacità di accettazione della gelatina circostante).

L'effetto Herschel è l'eliminazione dell'immagine latente di una emulsione non sensibilizzata al rosso per una esposizione addizionale a una radiazione di maggiore lunghezza.

Per altri effetti (descusibilizzazione, Debot, Albert, Sabattier) ed ulteriori approfondimenti si rimanda alla bibliografia.

LUCIANO RESIDORI

BIBLIOGRAFIA

P. KOWALISKI, *Applied Photographic Theory*, London, John Wiley & Sons, 1972.
B.H. CARROL-G.C. HIGGINS-T.H. JAMES, *Introduction to Photographic Theory-The Silver Halide Process*, N.Y., John Wiley & Sons, 1980.
G.H. WAKEFIELD, *Practical Sensitometry*, London, Fountain Press, 1970.
s.a., *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, edited by Th. WOODLIEF, N.Y., John Wiley & Sons, 1973.
J.S. SUCY, *Sensitometria fotografica*, Kodak Educational Services Department.
s.u.t., *I concetti di granularità e di granulosità-documentazione tecnica per fotoprofessionisti*, FP3, Milano, Kodak.
s.u.t., *Il fotografo professionista*, Milano, Kodak, 15 aprile 1980.
s.u.t., *Il trattamento nella fotografia in bianco e nero*, Kodak, 1979.
s.u.t., *Pellicole a colori Kodak per uso professionale*, Kodak, 1979.

IL DETERIORAMENTO

IL DETERIORAMENTO DI NATURA CHIMICA

DEGRADAZIONE DEL MATERIALE CARTACEO

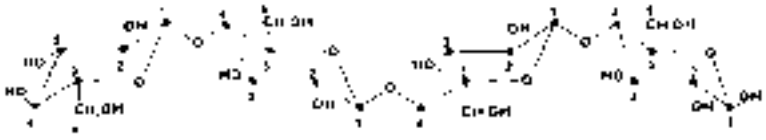
La carta nel tempo subisce modificazioni del suo stato originale e va incontro al fenomeno denominato degrado.

È la cellulosa, materiale organico di cui è costituita che cambia il suo stato molecolare iniziale; ciò impone il mutamento che si osserva sia nell'aspetto chimico che in quello fisico.

L'invecchiamento è naturale, avviene nel tempo ma il suo percorso è influenzato dal tipo di carta che differisce secondo le modalità di fabbricazione, dalla natura delle sostanze che in essa, per vari scopi, vengono aggiunte durante e dopo la fabbricazione e, non ultima, dalla modalità di conservazione (presenza di microrganismi e di inquinanti, valori non idonei di umidità, temperatura e di intensità di luce).

Struttura della carta

Un foglio di carta è costituito da un intreccio di fibre di cellulosa unite insieme da legami di natura chimico-fisica.



Molecola di cellulosa.

La cellulosa è una macromolecola di formula generale $(C_6\ H_{10}\ O_5)_n$ dove n è definito "grado di polimerizzazione" ed indica il numero delle volte con il quale l'unità monomerica, il glucosio, lo zucchero di formula $C_6\ H_{10}O_5$, si ripete lungo la catena cellulosica.

Queste catene sono variamente lunghe ed è soprattutto la loro lunghezza che determina lo stato di qualità, di integrità e resistenza del foglio di carta.

Le molecole di glucosio sono tenute insieme da legami chiamati β-glucosidici ed il loro numero dipende dalla qualità del vegetale di provenienza e dal trattamento che questo ha subito durante le fasi di lavorazione per raggiungere il prodotto finale, il foglio di carta.

La riduzione del grado di polimerizzazione può avvenire a causa di fattori esterni o ambientali oppure per l'introduzione di sostanze immesse durante il corso della fabbricazione per impartire determinate caratteristiche alla carta e che provocano come effetto non desiderato la depolimerizzazione delle catene di cellulosa. Come già accennato, è la diminuzione del grado di polimerizzazione, cioè della lunghezza media delle fibre di cellulosa che è conseguenza del degrado.

Su tutta la lunghezza delle fibre si creano poi altri due tipi di legami che tengono unite le varie catene e che sono di natura elettrostatica e si chiamano "legami idrogeno" e legami dovuti alle forze di Van der Waals. I primi sono legami che tengono unite tra loro le varie catene di cellulosa, i secondi sono legami deboli ma essenziali perché mantengono la struttura del foglio di carta e ne stabiliscono la resistenza. Piccole variazioni nella distanza di questi legami possono infragilire, indebolire e rendere la struttura originaria più soggetta ad agenti di degrado.

Legame idrogeno

In una molecola nella quale uno o più atomi di idrogeno sono legati ad un elemento elettronegativo (capace cioè di addensare sulla propria sfera carica negativa) si genera un dipolo, in cui l'atomo o gli atomi di idrogeno rappresentano la parte positiva. Quando l'elemento è fortemente elettronegativo, come per esempio l'ossigeno, la positivizzazione ("protonazione") dell'atomo di idrogeno è tale da consentire ad esso di legare, con legame essenzialmente elettrostatico, un altro atomo elettronegativo della stessa molecola (legame idrogeno intermolecolare).



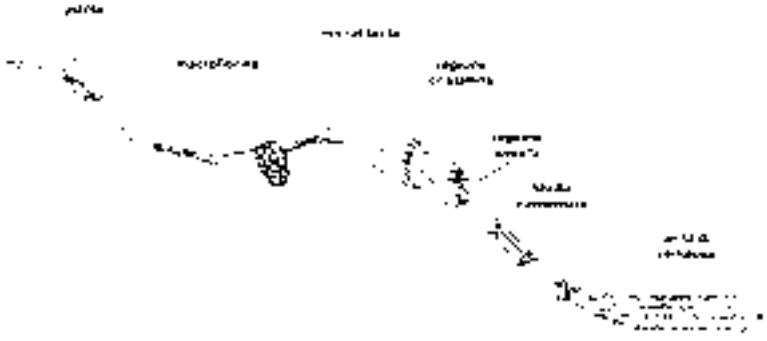
Legame idrogeno interfibra.

Legami di Van der Waals

Anche i legami di Van der Waals sono di natura elettrostatica ma vengono indicati come forze a corto raggio perché i loro effetti sono sensibili soltanto se le molecole o gli atomi interessati si trovano a distanza assai piccola (dell'ordine di pochi A°; infatti l'entità di tali forze varia circa con l'inverso della sesta potenza del raggio, $(1/r^6)$, e già a distanze di circa 10 A°divengono trascurabili.

Come si è già detto, più molecole di glucosio costituiscono la catena di cellulosa e più catene di cellulosa affiancate formano le microfibrille. Più microfibrille costituiscono le fibrille che a loro volta, unite ad altre, formano le fibre.

Gruppi di fibrille sono visibili al microscopio elettronico, che consente di individuarne l'orientamento nella struttura della fibra.



Dalla unità di cellulosa alla pianta.

Mediante lo studio ai raggi X si può invece evidenziare come le fibre sono orientate nello spazio in modo tale da formare un reticolo cristallino.



Assetto cristallino della cellulosa.

Macromolecole

La caratteristica delle macromolecole è la loro notevole dimensione originatasi da un processo di pilimerizzazione. Il processo di polimerizzazione consiste nell'unione di molte molecole piccole per formare molecole consistentemente lunghe. Il composto costituito da queste macromolecole si chiama polimero (dal greco: molte parti) ed il composto semplice che da esso ha origine, monomero (dal greco: "monos" uno).

I polimeri si formano secondo due metodi generali:

a) polimerizzazione a catena:

è dovuta ad una serie di reazioni in cui si usa una particella reattiva e subito se ne forma un'altra per l'attacco successivo. Le particelle reattive possono essere radicali liberi, cationi o anioni.

b) polimerizzazione a più passaggi:

è dovuta ad una serie di reazioni più o meno indipendenti le une dalle altre. Per esempio un glicole reagisce con un acido carbossilico per dare un estere. Questo estere contiene legami che gli permettono di legare altre molecole e così via.

Si definisce inoltre omopolimero, un polimero formato da unità identiche (come la cellulosa) e copolimero un polimero formato da una miscela di due, o più, monomeri.

La dimensione delle macromolecole ha poco effetto sulle proprietà chimiche poiché un gruppo funzionale reagisce nel modo noto sia che si trovi in una molecola piccola che in una grande. Le macromolecole differiscono dalle comuni molecole per le loro proprietà fisiche ed infatti è da queste che dipendono le loro particolari funzioni. Per quanto riguarda la "cristallinità", è noto che in un solido cristallino le unità strutturali sono sistemate in un modo molto regolare e simmetrico, secondo un modello che si ripete più e più volte. Se in questo modello dobbiamo inserire una molecola molto lunga essa non può essere arrotolata o ripiegata in una conformazione casuale ma deve sistemarsi in uno stato ordinato poiché la regolarità è garantita da un vantaggio energetico di tutto il sistema molecolare. Infatti la sistemazione ravvicinata delle molecole in un cristallo permette l'azione di forti forze molecolari (legami di idrogeno, attrazioni dipolo-dipolo, forze di Van der Waals).

Comunque un polimero non esiste completamente in forma cristallina. Ciò può dipendere da vari fattori: se le macromolecole sono troppo lunghe, quando aumenta la viscosità a causa della solidificazione, hanno difficoltà a muoversi ed a sistemarsi secondo l'assetto regolare tipico delle zone cristalline, oppure se molto spezzettate (come in alcuni casi nella cellulosa), l'aumento di gruppi "pendenti" ostacola la rotazione attorno ai legami semplici e le molecole si trovano costrette a fluttuare in modo casuale dando origine a zone amorfe.

Così nella carta si possono distinguere, grosso modo, due tipi di orientamento delle fibre di cellulosa: quello ordinato secondo uno schema geometri-

co, di tipo cubico a facce centrate che costituisce la zona cristallina e quello disordinato in cui le fibre sono disposte a "caso" nello spazio che costituisce invece, lo stato amorfo.

Le zone cristalline variano nella carta secondo una percentuale che va dal 40% al 70% e più è alta la percentuale di zona cristallina più durevole e di buona qualità è il foglio di carta. Infatti solo pochi agenti sono in grado di penetrare nelle regioni ordinate e provocare degrado.

La zona amorfa, quella in cui la compattezza è minore e l'ordine è casuale, fornisce la regione più fragile e più attaccabile da fattori alteranti. In questa zona, infatti, c'è più assorbimento di acqua, di agenti inquinanti ed i microrganismi trovano qui la sede più appetibile.

Cenni sulla formazione del foglio di carta

Esaminiamo, con scopo preliminare, come avviene la formazione di un foglio di carta.

Le fibre di cellulosa, di origine vegetale e di lunghezza non superiore a pochi millimetri, vengono lavorate per ottenere una sospensione acquosa delle fibre elementarizzate, imbibite e sfibrillate mediante lavorazione meccanica in presenza di acqua (processo di raffinazione). Segue poi, la formazione del foglio umido che avviene mediante il drenaggio dell'acqua attraverso le maglie di una rete, ed infine l'essiccamento dello strato delle fibre. È in questa fase che, per l'evaporazione dell'acqua, si ha uno stretto contatto tra le fibre adiacenti; ciò rende possibile la formazione di legami di natura elettrostatica, i "legami idrogeno", anche detti ponti di idrogeno, i quali sono responsabili della trasformazione dello strato di fibre in un vero foglio di carta conferendo ad essa resistenza meccanica.

Ma la cellulosa non è il solo costituente della carta; in essa sono presenti altre sostanze, in parte aggiunte, che conferiscono al foglio particolari caratteristiche che la destinano ad usi diversi.

Altre sostanze, altresì possono anche essere presenti nella carta perché rimaste come residuo proveniente dal vegetale di origine e poiché diverse dalla cellulosa vengono classificate come "sostanze incrostanti".

Materie prime della cellulosa

Esaminiamo in primo luogo quali sono i vegetali da cui proviene la cellulosa così da poter valutare, ai fini del degrado, quali sono le possibili sostanze che lo determinano.

In teoria le fibre di cellulosa potrebbero essere ottenute da qualsiasi vegetale che ne contenga almeno una percentuale che si aggiri intorno al 40%-50%. In pratica i vegetali più utilizzati per l'impasto cartario sono il legno e le fibre tessili grazie alla facilità di separazione delle fibre.

Per il legno distinguiamo le conifere, o legni dolci, che forniscono in genere fibre lunghe e le latifoglie, o legni duri, da cui si ricavano invece fibre più corte.

Per le fibre tessili vengono utilizzate particolarmente il cotone, la canapa ed il lino. Nel cotone le molecole di cellulosa possono essere costituite da più di 5000 unità mentre nel legno raggiungono raramente le 2000 unità. Tale differenza, vedremo in seguito, dipende soprattutto dal fatto che mentre nel cotone le fibre sono pressoché "pronte" cioè poco bisognose di purificazione per la produzione della carta, nei legni i processi di estrazione della cellulosa sono complessi ed articolati in varie fasi che portano inevitabilmente alla riduzione, per spezzettamento, della lunghezza della fibra.

Cenni normativi

Come da regio decreto del 13 gennaio 1910 n°46 relativo alla unificazione dei tipi di carta in uso presso la amministrazioni dello Stato, la carta viene classificata in base all'uso cui viene destinata. Per ciascuna classe sono precisati due requisiti, uno per la materia di cui è composta la carta, l'altro per la resistenza di quest'ultima. Gli standard più elevati sia dal punto della materia prima che dal punto di vista della resistenza, sono riservati alla "carta per leggi e decreti ed in generale per documenti, registri, dispacci di maggiore importanza da conservarsi oltre dieci anni" che deve essere costituita unicamente da straccio (cotone, canapa, e lino) ed avere una lunghezza media di rottura compresa tra 5800 e 6000 m. Tuttavia questa normativa è attualmente superata perché oltre a non tenere conto dei fattori che possono degradare la carta (vedi acidità) prevede l'uso della straccio che oggi non è più impiegato per motivi economici e tecnici legati all'alto costo della raccolta della materia prima ed alla eterogeneità delle fibre tessili che rende difficoltosa la differenziazione degli stracci e la separazione delle fibre vegetali da quelle artificiali e sintetiche.

Reazioni chimiche che interessano il degrado cartaceo

Per degradazione della carta s'intende l'alterazione delle sue caratteristiche originarie provocata da fattori di varia natura. Alla base del degrado c'è la fram-

mentazione della catena di cellulosa. Quando le molecole si frammentano si altera l'assetto macroscopico in quanto aumenta la fragilità sia perché le molecole si possono orientare in modo disordinato, sia perché nei punti di frattura si possono formare legami indesiderabili.

Le reazioni chimiche che interessano la degradazione della cellulosa sono principalmente le reazioni di idrolisi e di ossidazione.

Definizione di acido e di base

Secondo la teoria di Bronsted-Lowry un acido è un composto in grado di donare ioni idrogeno, H^+, e una base è un composto in grado di accettarli.

Ci sono poi composti, come l'acqua di cui si dice abbiano proprietà anfotere cioè possono comportarsi da acido o da base a seconda che la specie chimica con cui reagiscono è un acido più o meno forte della sostanza in esame.

L'acidità (o la basicità) di un mezzo si stabilisce misurandone il pH.

Per introdurre il concetto di pH esaminiamo in primo luogo la reazione di dissociazione dell'acqua :

$$2\ H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

L'acqua pura (più volte distillata) è neutra; in termini di equilibrio chimico questo vuol dire che la concentrazione degli ioni idrogeno equivale alla concentrazione degli ioni ossidrile:
$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ gr. ioni/ litro (cioè a 25℃ l'acqua pura possiede 10^{-7}=1/10.000.000, ioni H^+ ed altrettanti gruppi OH^- per litro, pertanto il pH è considerato neutro ed è = 7).

Quando $[H^+] > [OH^-]$ l'ambiente è acido
Quando $[H^+] < [OH^-]$ l'ambiente è basico
Quando $[H^+] = [OH^-]$ l'ambiente è neutro

Si definisce pH, il logaritmo della concentrazione degli ioni H^+ cambiato di segno
$pH = - \log [H^+]$
In caso di neutralità, ricordando che $[H^+] = 10^{-7}$ gr. ioni / litro, avremo
$pH = - \log. 10^{-7}$ cioè $pH = 7$

Per semplicità potremmo rappresentare la scala di pH come un segmento diviso in 14 sottosegmenti (i valori di pH comunemente misurati vanno infatti da 0 a 14)

0___1___2___3___4___5___6___7___8___9___10___11___12___13___14

e ricordare che:

pH < 7 l'ambiente è acido
pH > 7 l'ambiente è basico
pH = 7 l'ambiente è neutro

Idrolisi

L'idrolisi è un processo chimico in cui interviene l'acqua, è cioè la reazione tra una specie chimica e gli ioni provenienti dalla dissociazione dell'acqua. La reazione è favorita dalla presenza di acidi forti e deboli ed anche da basi forti.

La dissociazione della cellulosa per idrolisi produce una scissione dei legami b glucosidici che uniscono le molecole di glucosio; da ciò risulta la frammentazione della catena di cellulosa con conseguente diminuzione del suo grado medio di polimerizzazione. "Medio" perché la scissione può avvenire in punti pressoché centrali della catena (brusche variazioni del grado di polimerizzazione) e in zone periferiche con perdita di porzioni più o meno lunghe. In quest'ultimo caso forse la diminuzione del grado di polimerizzazione è meno drastica ma il risultato, in entrambi i casi, è comunque la diminuzione della resistenza della carta.

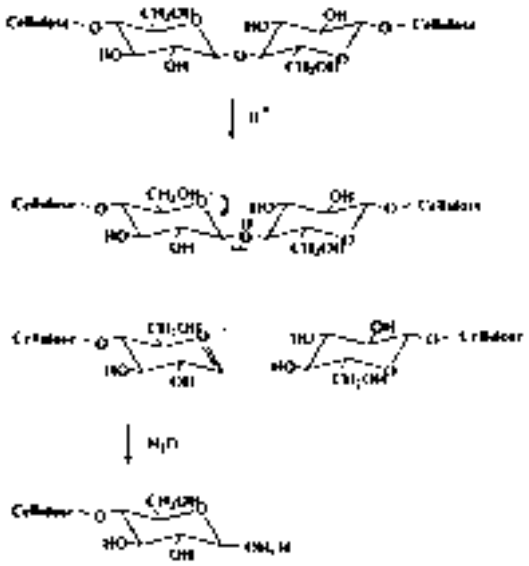
La scissione comporta la formazione, nei punti di rottura, di gruppi terminali formati da acido glicolico ed esteri di cellulosa che sono più o meno solubili in acqua specialmente se in presenza di alcali.

Le reazioni di idrolisi sono fortemente accelerate dalla presenza di acidi e basi forti e si esplicano con maggior efficacia laddove, nella cellulosa, c'è presenza di gruppi ossidati (v. p. 305).

Ossidazione

È questa una reazione che consiste nel trasferimento di elettroni da una specie chimica ad un'altra. È chiamata cosìperché l'agente chimico che nella maggioranza dei casi partecipa a tale processo è proprio l'ossigeno.

È noto dall'antichità che molti metalli esposti all'aria si ricoprono di una patina che è il prodotto della reazione del metallo con l'ossigeno atmosferico ed è per questo detta ossido. Il caso forse più noto è la formazione dell'ossido di ferro (Fe III) rosso bruno, detto proprio per via del colore, ruggine:



Scissione idrolitica in presenza di acidi.

$$4\,Fe + 3O_2 \rightarrow 2\,Fe_2\,O_3$$

Le molecole gassose di ossigeno reagiscono con gli atomi degli strati superficiali del reticolo del ferro, formando un composto costituito da ioni ferrico ed ossido, l'ossido ferrico; sono gli ioni del ferro ad impartire la colorazione. La reazione di formazione dell'ossido di ferro consiste pertanto in un trasferimento di elettroni: ciascun atomo di ferro cede 3 elettroni, trasformandosi in uno ione tripositivo e ciascun atomo di ossigeno acquista 2 elettroni (4 per la molecola biatomica) trasformandosi nello ione ossido binegativo. Molti altri metalli danno reazioni di questo tipo con l'ossigeno ma le reazioni di ossidazione non richiedono necessariamente la presenza dell'ossigeno. Ci sono molte sostanze, come quelle presenti nell'atmosfera a causa dell'inquinamento (es: composti dello zolfo), prodotti ossidanti ed ossidabili che già si trovano nella carta (es: inchiostri e pigmenti), sostanze interne alla carta introdotte con la fabbricazione (es: sbiancanti, allume..) che possono provocare reazioni di ossidazione della cellulosa.

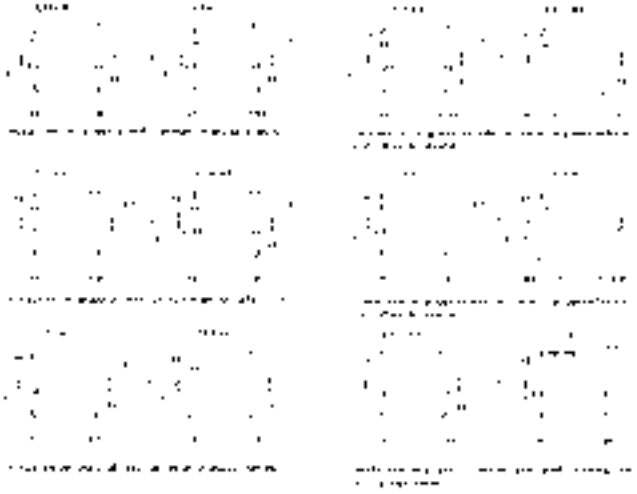
Dunque, molecole aventi molti atomi di carbonio sia con legami semplici che doppi, proprio come la cellulosa, sono soggette a reazioni di ossidazione proprio perché sono ricche di elettroni "scambiabili".

La porzione di molecola con questi caratteristici legami multipli viene denominato "gruppo cromoforo", sono cioè quelle parti che determinano il colore della sostanza, colore che proprio con una reazione di ossidazione si altera.

La conseguenza che si avrà sulla cellulosa in seguito ad una reazione di ossidazione, sarà la frammentazione della catena, l'introduzione dei gruppi ossigenati (carbossili) e possibili reazioni a carico degli ossidrili liberi.

L'ossigeno, nelle molecole complesse come quelle della gelatina, alcune resine, vernici e cellulosa, può anche creare nuovi legami, legami incrociati che provocano una polimerizzazione anomala causa spesso di imbrunimento. Dunque, l'ossidazione può provocare l'imbrunimento o sbiancamento e tutto questo è sempre conseguenza di degrado.

Le reazioni di ossidazione, come s'è già accennato, producono acidi organici e questi catalizzano le reazioni di idrolisi.



Principali reazioni di ossidazione nella molecola di cellulosa.
(vedi M. COPEDÈ, *La carta e il suo degrado.* Firenze, Nardini, 1991).

Sia le reazioni di idrolisi che di ossidazione sono accelerate dalla presenza di metalli pesanti che possono provenire da un ambiente inquinato o presenti nella carta a causa dell'acqua usata per la sua fabbricazione o, ancora, dalle apparecchiature utilizzate nelle cartiere.

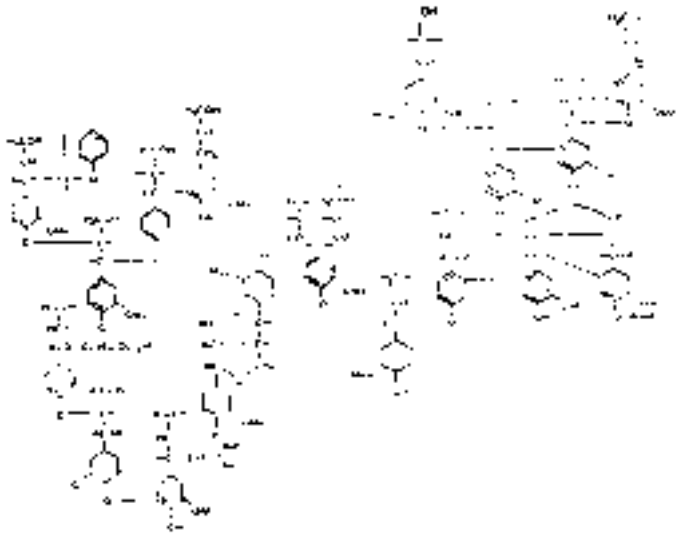
Agenti di degrado interni alla carta

Fattori causa di degrado, come già accennato, sono alcune sostanze presenti nella carta sin dall'origine della formazione del foglio. Queste sostanze come la lignina e le emicellulose provengono dal vegetale di origine; altre come la colofonia, l'allume, i metalli pesanti, ecc. sono state aggiunte nell'impasto durante la fabbricazione.

Le emicellulose, dette anche poliosi del legno sono polisaccaridi non cellulosici formati da diversi tipi di zuccheri (xilosio, mannosio, galattosio, arabinosio e ramnosio). Queste molecole hanno grado di polimerizzazione più basso della cellulosa e possono essere separate da questa mediante estrazioni in soluzioni alcaline e, non avendo peraltro un assetto cristallino, sono facilmente eliminabili idrolizzandole a zuccheri più semplici che potranno in seguito essere sciolti in acqua.

Discorso diverso è quello che riguarda la lignina.

Questa molecola è costituita da un polimero formato da unità di fenilpropano collegate tra loro in modo ramificato.



Struttura della lignina.

Essa è soggetta a reazioni di idrolisi acida o basica da cui derivano vari composti che possono prendere parte a loro volta alle reazioni di degrado della car-

ta. Fra questi composti vi sono alcuni cromofori che provocano l'imbrunimento della carta la quale, inoltre, si presenta più fragile.

La lignina è il costituente fondamentale della lamella mediana che divide le fibre di cellulosa ed è strettamente associata alla cellulosa stessa nella parete esterna delle fibre. Questo polimero è praticamente insolubile in tutti i tipi di solvente e si rende dunque necessario sottoporlo a reazioni chimiche che, oltre a modificarne la struttura, rompano la molecola in frammenti più piccoli e quindi più facilmente eliminabili con estrazione per mezzo di solventi. Le operazioni sopra accennate per eliminare, almeno in parte, la lignina portano inevitabilmente ad uno spezzettamento della catena di cellulosa.

Reazioni di solubilizzazione della lignina

Le reazioni di solubilizzazione della lignina possono essere:
1) con idrossidi alcalini ad elevata temperatura
2) con soluzioni di solfiti e bisolfiti alcalini e alcalino-terrosi
3) con cloro che agisce secondo tre tipi di meccanismi:
   a) sostituzione di atomi di idrogeno
   b) addizione ai doppi legami
   c) ossidazione

La **colofonia**, è presente nella carta perché utilizzata come collante. Chimicamente è una miscela di acidi resinici. Viene aggiunta alla carta dopo essere stata saponificata con soda caustica. All'impasto viene poi addizionato allume (solfato doppio di alluminio e potassio) fino a che il pH sia nettamente acido. Cosìil sapone di resina si trasforma in resinato di alluminio e in resina libera che formano un precipitato che si deposita sulle fibre alle quali rimane aderente in ogni successiva fase della fabbricazione. Le fibre cosìtrattate risultano meno idrofile.

In questo processo può succedere che non potendo controllare accuratamente le quantità dei prodotti chimici aggiunti, il foglio di carta finale potrà risultare acido e la cellulosa soggetta a reazioni di idrolisi.

I **metalli pesanti** (ferro, rame, zinco, ..) sono presenti nella carta perché possono provenire dal processo di fabbricazione o dagli ambienti di conservazione (es. polvere, smog, ...).

Sono considerati pericolosi perché possono catalizzare cioè aumentare la velocità delle reazioni di idrolisi e di ossidazione.

Catalizzatori

Un catalizzatore (definizione secondo la teoria di Ostwald del 1895) è una sostanza che altera la velocità di una reazione chimica senza modificare i fattori intrinseci della reazione stessa e senza apparire nei prodotti di reazione. Una definizione più moderna dei fenomeni catalitici, ma che nulla nega a quanto sopra detto, è la seguente: un catalizzatore è una sostanza che aumenta la velocità di reazione senza causare alterazioni nelle variazioni di energia libera coinvolte nei processi in esame. Con energia libera di una specie chimica s'intende l'energia di formazione spontanea di una mole di quella specie partendo dagli elementi che la costituiscono.

Causa di degrado può anche considerarsi il processo di **sbianca**. Con lo sbiancamento si procede all'abbattimento chimico delle sostanze colorate prodotte in seguito all'invecchiamento della cellulosa. L'intervento tende ad aumentare il grado di bianco per migliorare il contrasto tra inchiostro e supporto cartaceo favorendo cosìla lettura dei documenti imbruniti. Quando viene effettuato questo processo si usano, di solito, composti ossidanti come l'ipoclorito di sodio, il permanganato di potassio (usato più raramente), l'acqua ossigenata oppure composti riducenti come l'idrosolfito di sodio. Tutti questi composti sono in grado di degradare la carta. Come accennato precedentemente, i composti riducenti ,come gli ossidanti, possono introdurre nel polimero gruppi carbonilici che risultano essere punti di attacco da parte di agenti chimici esterni. Gli agenti ossidanti generalmente interagiscono con le sostanze colorate presenti sulla carta degradandole, trasformandole in sostanze incolori, spesso frammentandole in sostanze idrosolubili che poi possono essere facilmente eliminate con lavaggi in acqua. Purtroppo gli ossidanti possono anche modificare alcuni legami della catena di cellulosa che diventa, nel tempo, più sensibile agli agenti di degrado.

Lo sbiancamento può inoltre portare danni che si riscontrano immediatamente dopo il trattamento. È il caso, ad esempio, di un documento che contiene pasta meccanica da legno; l'azione degli sbiancanti (eccezione fatta per l'acqua ossigenata) in soluzione alcalina può formare macchie giallo-rosse per interazione con la lignina.

Oppure se il documento contiene sostanze incolori, con l'ossidazione possono trasformarsi in sostanze colorate, ed ancora, se il supporto è scritto con inchiostri di tipo ferrogallico od altri di tipo organico o miniato, queste mediazioni grafiche possono essere decolorate dall'agente sbiancante.

Inquinanti atmosferici

Normalmente l'atmosfera dovrebbe essere costituita da azoto, ossigeno, piccole quantità di anidride carbonica, piccole quantità di gas nobili e da vapore

acqueo. Tuttavia nelle nostre città sono presenti inquinanti provenienti dal traffico e dalle industrie come l'anidride solforosa, gli ossidi di azoto, gli ossidi di piombo, ecc. Oltre l'ovvio danno che tali agenti possono causare a persone, animali e vegetali, anche i beni di archivio possono subire deterioramento se non conservati in ambienti che li isolino dagli inquinanti atmosferici.

Tabella degli inquinanti

SO_2 $(+ O_2) \rightarrow SO_3$ $(+ H_2 O) \rightarrow H_2 SO_4$ (acido solforico)
NO_x (ossidi di azoto) → acidi forti

Questi acidi si disperdono in aerosol. L'acido solforico, può essere neutralizzato per reazione con ammoniaca e con carbonati alcalini trasformandosi in solfato di ammonio e solfato di calcio (quest'ultimo si trova spesso depositato sui monumenti). Una parte dello zolfo atmosferico si può anche trasformare in acido solfidrico.

I nitrati che derivano dall'ossidazione dei nitriti (derivanti dalla dissociazione di materiale organico), per azione della luce ultravioletta reagiscono con l'ossigeno formando ozono e radicali liberi. L'ozono a sua volta, ossida questi radicali ad aldeidi e l'anidride solforosa in solforica. Le trasformazioni operate dalla luce ultravioletta costituiscono il cosiddetto smog fotochimico.

Gli inchiostri

Alcuni di essi hanno azione corrosiva come alcuni neri chiamati ferrogallotannici che sono preparati con acido tannico e acido gallico combinati con solfato ferroso ($FeSO_4$).

Il problema del degrado sorge quando venivano introdotti negli inchiostri, per aumentarne la fluidità, acido solforico o acido cloridrico. L'acido solforico si forma anche per reazione tra acido tannico e gallico con solfato ferroso. Ci sono poi altri tipi di inchiostri che pur non contenendo acidi, contengono metalli pesanti (Fe, Pb, Cu, ...) che agiscono come catalizzatori dell'idrolisi della cellulosa.

Degrado fisico

La cellulosa tende ad instaurare un equilibrio chimico-fisico con l'ambiente e modificare il proprio stato secondo le variazioni termoigrometriche.

Brusche variazioni di umidità e temperatura, inadeguate esposizioni a luce di varia natura, provocano nella carta variazioni che possono indurre escursioni dimensionali, ondulazioni, imbarcamento, ingiallimento e più in generale infragilimento.

Effetto dell'umidità

La cellulosa è un materiale igroscopico e l'assorbimento di acqua può avvenire in tre differenti modalità: assorbimento colloidale, imbibizione e assorbimento capillare.

L'**assorbimento colloidale** è di natura elettrostatica poiché gli ossidrili (OH^-) della cellulosa formano legami idrogeno con l'acqua. Questo tipo di assorbimento può andare dallo 0,5 fino allo 1% di acqua.

Dopo il 4% di assorbimento si ha **l'imbibizione**, in questo caso l'acqua è trattenuta tra le catene cellulosiche non legate. Si può arrivare fino ad un assorbimento del 30% di acqua.

Quando il foglio è a diretto contatto con l'acqua si ha l'assorbimento **capillare**. Questo tipo di assorbimento permette di trattenere nel lume delle fibre e nei pori macroscopici fino al 200% di acqua che si insinua nella carta per capillarità.

Quando i documenti si trovano a contatto con un ambiente troppo umido avviene assorbimento di acqua. Ciò favorisce le già discusse reazioni di idrolisi e ossidazione ed è anche causa di rigonfiamento delle fibre. Ne deriva l'allentamento o addirittura la rottura dei legami idrogeno e di Van der Waals, fenomeno dovuto all'introduzione di molecole d'acqua tra i punti di legame della cellulosa. Le catene di cellulosa sono in tal modo libere di cambiare il loro orientamento nello spazio e distruggere cosìl'ordine dell'assetto cristallino. La conseguenza è l'aumento delle dimensioni del foglio che si è rigonfiato, la perdita di elasticità, di resistenza e in definitiva una carta più fragile.

Tuttavia anche una brusca diminuzione di umidità può causare degrado. La sottrazione di molecole di acqua provoca rottura dei legami tra catena e catena e tra fibra e fibra. Il restringimento delle fibre e la riduzione dello spazio tra di esse procura una maggiore rigidità che riduce i valori delle proprietà meccaniche della carta e le dimensioni del foglio. Queste espansioni e contrazioni se si verificano in misura sensibile, procurano in primo luogo un collasso del materiale cartaceo e naturalmente se c'è presenza di mediazioni grafiche avremo distacchi e distorsioni. Quando non sussiste equilibrio igrometrico tra carta ed ambiente può inoltre succedere che una faccia del foglio assorbe umidità in maniera diversa dall'altra. Le due zone subiscono deformazione, si dilatano se

l'ambiente esterno è più umido e si contraggono se è più secco. In entrambi i casi si ha il cosiddetto fenomeno dell'**imbarcamento.** Quando invece i documenti sono conservati in risme, l'umidità viene assorbita con gradiente decrescente dall'esterno verso l'interno della risma, causa questa di ondulazioni dei fogli.

Definizione dell'umidità

L'aria contiene vapore acqueo in quantità variabili che sono funzione delle condizioni metereologiche.

Si definisce *Umidità assoluta* (U_a) la quantità di acqua contenuta in grammi in un metro cubo di aria

Umidità di saturazione (U_s) valore massimo, diverso per ogni temperatura, oltre il quale non è possibile aumentare la quantità di acqua in un determinato volume di aria

Umidità relativa mette in relazione l'umidità assoluta con quella di saturazione ad una data temperatura e viene espressa in percentuale secondo la relazione:

$$UR = (U_a / U_s) \times 100$$

Ad ogni temperatura si stabilirà un equilibrio tra la quantità di acqua assorbita dalla carta e la quantità di acqua (U_r) presente nell'ambiente. Il contenuto di acqua non sarà sempre lo stesso una volta raggiunto l'equilibrio, ma varierà a seconda che si consideri come stato di partenza una carta più o meno umida.

Se, ad esempio, inizialmente la carta contiene il 20% di acqua e l'umidità relativa dell'aria è del 60% la carta, per porsi in equilibrio con l'ambiente, dovrà desorbire l'acqua in eccesso e alla fine avrà un contenuto finale di acqua di circa il 7,5%.

Al contrario, se il contenuto iniziale di acqua è del 5% per equilibrarsi con un ambiente in cui c'è il 60% di UR, la carta dovrà assorbire acqua. Questa volta il contenuto finale non sarà lo stesso dell'esempio precedente, ma sarà inferiore, circa il 6,5%. Questo fenomeno e descritto come isteresi igrometrica (v. p. 313).

Effetto della temperatura

La temperatura influenza direttamente la umidità relativa e precisamente questa diminuisce al suo aumentare.

La temperatura ha un'importanza fondamentale sulla velocità di tutte le reazioni chimiche, al suo aumentare vengono spesso favorite le più importanti reazioni di degrado della cellulosa ed è per questo motivo che la temperatura dovrà essere contenuta entro valori accettabili.

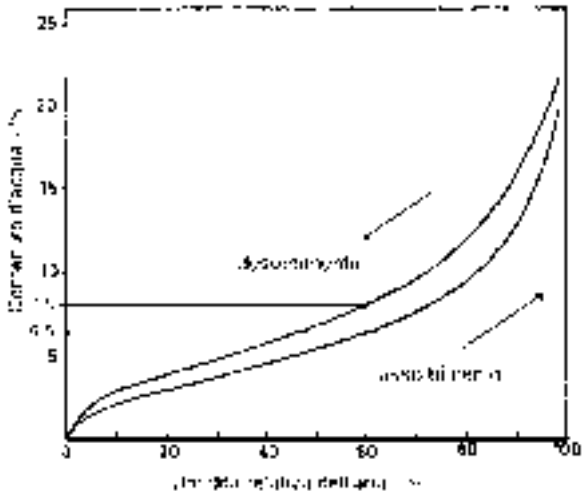


Diagramma di isteresi igrometrica.
(vedi E. GRANDIS, *Prove sulle materie fibrose, sulla carta e sul cartone.* Aticelca, 1989).

I valori di umidità relativa e temperatura che dovrebbero essere assicurati ai fini conservativi si aggirano attorno al 55% per la umidità relativa e intorno ai 18℃ per la temperatura.

Effetto della temperatura sulla cinetica delle reazioni

Affinché due molecole possano reagire è necessario che esse collidano scambiandosi una determinata quantità di energia necessaria per la formazione dei prodotti di reazione.

I parametri fisici che determinano la velocità delle reazioni chimiche sono la concentrazione (numero di molecole per unità di volume) e la temperatura.

La velocità di una reazione chimica può essere espressa come un prodotto di tre fattori:

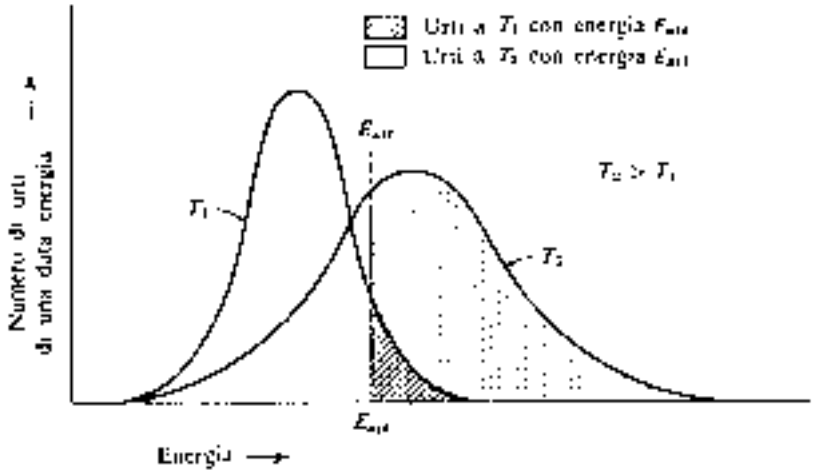
V = frequenza d'urto × fattore energetico × fattore di probabilità

La frequenza d'urto dipende dal numero di particelle presenti in un determinato volume (concentrazione), e/o dalla pressione, dalla dimensione delle particelle e dalla loro energia cinetica e quindi dal loro peso e dalla temperatura del sistema.

Il fattore di probabilità, dipende dalla geometria delle molecole. Non tutti gli urti che avvengono tra le molecole sono efficaci, infatti questo fattore esprime la probabilità che

l'urto avvenga con la giusta orientazione delle particelle in modo tale che l'energia scambiata determini la trasformazione dei reagenti nei prodotti.

Un aumento della temperatura determina un aumento dei moti molecolari e quindi un generale aumento degli urti. La temperatura, quindi, rappresenta uno dei parametri fisici che determinano la velocità delle reazioni chimiche. Il numero di urti dipende inoltre dal numero di particelle nell'unità di volume, cosìa concentrazione costante, la velocità di reazione è tanto maggiore quanto più alta è la temperatura.



Variazione dell'energia d'urto al variare della temperatura.

Il fattore energetico è caratteristico di ogni reazione chimica e dipende dalla quantità minima di energia necessaria affinché, a seguito di un urto, una molecola si trasformi. Questa energia è detta di attivazione (E_A) che per definizione è l'energia richiesta per "attivare" i legami chimici dei reagenti che trasformandosi danno luogo ai prodotti. Esiste una precisa relazione tra velocità di reazione, energia di attivazione e temperatura: la legge di Arrhenius. Se consideriamo la concentrazione dei reagenti unitaria, la relazione di Arrhenius si può esprimere come segue:

$$V = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

oppure in forma logaritmica

$$log.V = log.A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove A è una costante che dipende dal tipo di reazione

E_A è l'energia di attivazione

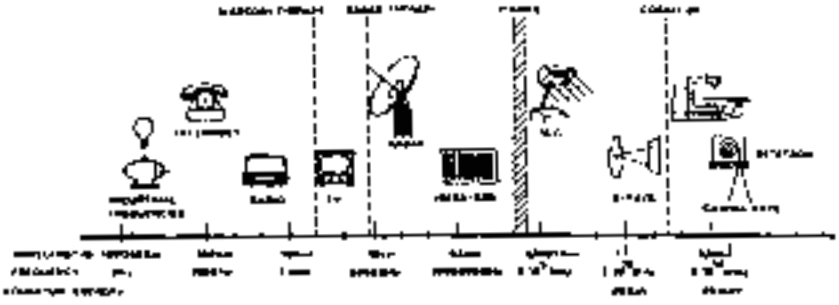
R è una costante che vale circa 1,98 cal /K g mole

T è la temperatura assoluta espressa in gradi Kelvin ottenuta aggiungendo 273 alla temperatura in C (gradi Celsius).

L'energia di attivazione di una certa reazione può essere valutata misurando la velocità di reazione a diverse temperature. Il grafico del logaritmo della velocità in funzione dell'inverso della temperatura assoluta 1/T è lineare e la pendenza è uguale a $-E_A/R$.

Radiazioni

Una ulteriore causa di degrado della carta è rappresentata dalle radiazioni. La luce visibile è una parte di quello che viene chiamato spettro elettromagnetico.



Spettro elettromagnetico (vedi: A. GILARDONI, R. ASCANI ORSINI, S. TACCANI, *x-rays in Art*, Mandello del Lario (Como), Gilardoni, 1977) (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo).

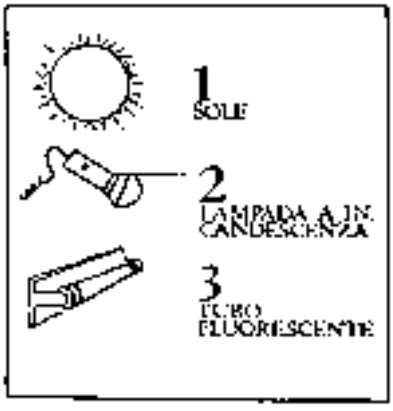
Tale spettro lo possiamo definire come l'insieme delle radiazioni che possono essere descritte in contemporanea da un campo elettrico e da uno magnetico (dove esiste un campo elettrico esiste sempre un campo magnetico, mentre non è necessario il contrario). Tralasciando ulteriori approfondimenti, lo spettro elettromagnetico comprende (andando da frequenze più basse a frequenze più alte): onde radio, radiazioni infrarosse, luce visibile, radiazioni ultraviolette, raggi X e raggi g.

La zona dello spettro che interessa il degrado della carta è quello che comprende la luce visibile, le radiazioni ultraviolette e quelle infrarosse.

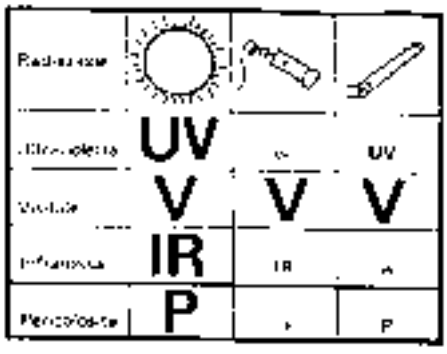
Queste radiazioni vengono assorbite dai materiali organici e danno origine a transizioni elettroniche, causa di alterazioni chimiche che inducono trasformazione del materiale. Nel caso della cellulosa i danni che ne derivano sono

ingiallimento e infragilimento, mentre per gli inchiostri ed i pigmenti si avranno decolorazioni e sbiadimenti.

Le sorgenti luminose che emettono i tre tipi di radiazione possono essere sia naturali che artificiali. Il sole emette in quantità notevole tutte e tre le bande; le lampade ad incandescenza emettono radiazioni infrarosse e visibili in quantità maggiori rispetto a quelle ultraviolette. Queste ultime vengono invece emesse in misura notevole dai tubi fluorescenti. La capacità di penetrazione nella carta è tanto maggiore quanto maggiore è la frequenza della radiazione, ciò vuol dire che i raggi ultravioletti sono più dannosi della luce visibile e questa lo è di più delle radiazioni infrarosse.



Sorgenti luminose.



Pericolosità delle sorgenti luminose.

ORIETTA MANTOVANI

BIBLIOGRAFIA

P. SILVESTRONI, *Fondamenti di chimica*, Roma, Veschi, 1970[3].
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* I. *Determinazione dei gruppi carbonilici e carbossilici. Esame della letteratura ed esperimenti preliminari*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del Libro", n. 32, 1973-74, pp. 5-22.
Metallic Catalysis in the Oxidative Degradation of Paper, in "Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value", American Chemical Society, 1976, pp. 37-61.
R.L. FELLER, *Stages in the Deterioration of Organic Materials*, in "Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value", American Chemical Society, 1976, pp. 315-335.
R.T. MORRISON-R.N. BOYD, *Chimica organica*, Milano, Ambrosiana, 1976.
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* III. *Interazioni acqua-cellulosa: aspetti strutturali e termodinamici. Una rassegna della letteratura in vista delle applicazioni nel campo del restauro e della conservazione*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro" n. 35, 1978-79, pp. 33-53.
W.K. WILSON-E.J. PARKS, *An Analysis of the Aging of Paper. Possible Reactions and their Effects on Measurable Properties*, in "Restaurator", vol. 3, n. 1-2, 1979, pp. 37-61.
P. CALVINI-A.L. MERLANI, *Un semplice modello matematico per la correlazione tra le variazioni termoigrometriche ambientali e il contenuto d'acqua del materiale librario*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro" n. 37, 1981, pp. 19-28.
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* IV. *Simulazione numerica dei processi di degradazione*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro" n. 38, 1982-83, pp. 33-48.
R.L. FELLER-S.B. LEE-J. BOGAARD, *The Kinetics of Cellulose Deterioration*, in "Historic Textile and Paper Materials", American Chemical Society, 1984, pp. 329-347.
C.J. SHAHANI-F.H. HENGEMIHLE, *The influence of copper and iron on the permanence of paper*, in "Historic Textile and Paper Materials", American Chemical Society, 1984, pp. 387-410.
M.G. ZAPPALÀ, *La degradazione del materiale librario dovuta a fattori ambientali*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 39, 1984-85, pp. 137-150.
A. BLAZEJ-M. KOSIK, *Degradation reactions of cellulose and lignocellulose. Cellulose and its derivates*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
G.O. PHILLIPS, *The effects of light on cellulosic system*, New York, John Wiley & Sons, 1985.
V. DANIELS, *A study of the cristallinity of paper before and after conservation*, in "The Paper Conservator", vol. 10, 1986, pp. 70-72.
V. DANIELS, *The discolouration of paper on aging*, in "The Paper Conservator", vol. 12, 1988, pp. 93-100.

M. COPEDÈ, *La carta e il suo degrado*, Fiesole (FI), Nardini, 1991.
N. GURNAGUL-X. ZOU, *The effect of atmospheric pollulants on paper permanence: A literature review*, TAPPI, 77, 7, 1994, pp. 199-204.
P. ZEISLER-U. HAMM-L. GOTTSCHING, *The effect of air pollulants on the permanence of papers*, in "Das Papier", n. 10, 1995, pp. 616-628.
J. HAVERMANS, *Environmental influences on the deterioration of paper*, Rotterdam, Meeuwes & Co., 1995.
M.C. SISTACH ANGUERA, *Structure of Paper Fibres in Ancient Manuscripts: Acid Decomposition and Deacidification*, in "Restaurator", vol. 17, n.2, 1996, pp. 117-129.
A.L. DUPONT, *Degradation of Cellulose at the Wet/Dry Interface.* II. *An Approach in the Identification of the Oxidation Compounds*, in "Restaurator", vol. 17, n. 3, 1996, pp. 145-164.
M. CERNIC LETNAR-J. VODOPIVEC, *Influence of Paper Raw Materials and Technological Conditions of Paper Manufacture on Paper Aging*, in "Restaurator", vol. 18, n. 2, 1997, pp. 73-91.
J.B.G.A. HAVERMANS-J. DUFOUR, *Photo Oxidation of Paper Documents. A Literature Review*, in "Restaurator", vol. 18, n. 3, 1997, pp. 103-114.
J. KOLAR, *Mechanism of Autoxidative Degradation of Cellulose*, in "Restaurator", vol. 18, n. 4, 1997, pp. 163-176.
The Impact of Lignin on Paper Permanence, in "Restaurator", vol. 19, n. 3, 1998, pp. 135-154.
The Effect of Air Pollution on Paper Stability, in "Restaurator", vol. 20, n. 1, 1999, pp. 1-21.
A. JOHANSSON-P. KOLSETH-O. LINDWIST, *Uptake of Air Pollulants by Paper*, in "Restaurator", vol. 21, n. 3, 2000, pp. 117-137.

Il deterioramento di natura chimica della pergamena

L'invecchiamento dei documenti di archivio, come del resto di qualsiasi altro materiale, è un processo evolutivo naturale, spontaneo, irreversibile; è possibile solo tentare di rallentarlo, riducendo o eliminando tutte le cause che tenderebbero invece al accelerarlo. L'invecchiamento naturale, infatti, sarebbe di per sé abbastanza lento se non intervenissero, ad aumentarne la velocità, fattori di danno che innescano processi degradativi non solo di tipo chimico ma anche biologico. Spesso si verifica una azione combinata di più agenti di degradazione (*effetto sinergico)* il cui danno è superiore alla somma dei danni risultanti dai singoli agenti separatamente.

La pergamena, se confrontata con la carta, ha una migliore permanenza e durabilità, ma è chiaro che come la carta in alcune circostanze manifesta caratteristici fenomeni di deterioramento che possono essere messi in relazione con alcuni fattori che verranno esaminati più avanti.

Sebbene i meccanismi chimici di deterioramento della carta sono da sempre oggetto di studio, l'estensione delle conoscenze raggiunte è irrilevante per la pergamena a causa della struttura chimicamente diversa dei due materiali. Questo è dovuto principalmente al fatto che la cellulosa, se confrontata con la proteina fibrosa del collagene, ha una struttura piuttosto omogenea basata sulla ripetizione di un monomero, il cellobiosio (disaccaride costituto da due unità di glucosio), mentre il collagene, come ogni altra proteina, è composto da amminoacidi diversi e conseguentemente ha una molecola non omogenea. Cosìil collagene può essere considerato come una iperstruttura formata da differenti componenti proteici macromolecolari e con una moltitudine di livelli di organizzazione. Ogni alterazione di questa struttura può causare cambiamenti nelle proprietà meccaniche del materiale. È molto importante sottolineare, e questo rende ogni discussione sul comportamento dei materiali proteici molto difficile, che il deterioramento del collagene può intervenire ad ogni livello di organizzazione molecolare della proteina fibrosa. I processi di deterioramento a carico dei differenti livelli di organizzazione possono avvenire l'uno indipendentemente dall'altro e possono causare cambiamenti chimici e fisici assolutamente diversi.

Il deterioramento dei supporti membranacei può avvenire attraverso le seguenti vie:

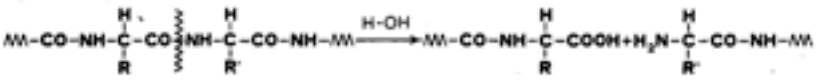
- perdita della struttura elicoidale degli elementi costituenti la proteina che

implica rottura dei legami idrogeno che stabilizzano le molecole collageniche con conseguenti cambiamenti nelle proprietà meccaniche della pergamena;

- variazione nella organizzazione strutturale che implica rottura delle forze di attrazione tra le singole fibrille e fibre; il risultato è che il materiale diventa più poroso e la sua struttura più aperta all'attacco di eventuali agenti di deterioramento;
- perdita di cristallinità: la cristallinità delle proteine fibrose è dovuta all'impenetrabile allineamento e all'ordinata struttura tridimensionale delle macromolecole nelle fibrille. Sono, comunque, possibili regioni amorfe nelle fibrille dove le macromolecole sono disordinate e a struttura più aperta (fig. 1). Le regioni cristalline sono dense e meno sensibili agli attacchi di agenti distruttivi in confronto alle più aperte regioni amorfe. Una perdita di cristallinità rende la proteina più vulnerabile al deterioramento;
- frammentazione delle fibre di collagene attraverso reazioni di *idrolisi* che comporta rottura dei legami peptidici;

Idrolisi

Una reazione di idrolisi (scissione per mezzo dell'acqua) si può rappresentare nel seguente modo:



Si può osservare come in questa reazione sia indispensabile l'intervento di una molecola d'acqua: il suo ossidrile (-OH) partecipa alla formazione del gruppo carbossilico (-COOH) mentre l'idrogeno a quello del gruppo amminico (-NH_2). La presenza di un acido catalizza la reazione di idrolisi.

- frammentazione delle fibre di collagene attraverso reazioni di *ossidazione* a carico dei legami -C-C-, -N-C- e di catene laterali.

Entrambe le reazioni di frammentazione portano a catene più corte e conseguentemente a supporti più fragili. Se il processo è molto spinto si può arrivare talvolta a polverizzazione della pergamena. Un esempio è dato dalla fig. 2 raffigurante una pergamena danneggiata da una idrolisi molto avanzata a carico del collagene.

I fattori che influenzano i processi di deterioramento del materiale membranaceo possono essere interni o esterni al materiale stesso.

Fattori interni di deterioramento

I fattori interni di deterioramento dipendono sia dalla storia dell'animale da cui la pergamena proviene (storia determinata dalla salute, sesso, alimentazione, patrimonio genetico) sia dalle fasi di lavorazione della pelle. La pelle infatti può essere già deteriorata prima della trasformazione in pergamena a causa ad esempio di parassiti che provocano dei fori nel derma, di ferite mal rimarginate, di gravidanze ripetute che provocano rilassamento e assottigliamento del derma. Anche in fase di lavorazione si possono arrecare danni irreversibili a quello che sarà il prodotto finito. Una scuoiatura male eseguita, ad esempio, causa lacerazioni nel derma; una scarsa salatura può produrre parziale putrefazione. Una fase molto critica è la calcinazione in quanto un prolungato trattamento in calce può portare a pergamene rigide e in alcuni casi a frammentazione delle fibre di collagene e quindi ad un prodotto già inizialmente degradato. Un trattamento insufficiente può portare a pergamene scure e molli. Inoltre se lo stesso bagno viene utilizzato più volte, nella soluzione di calce si sviluppano batteri idrolitici che rendono il bagno più attivo e quindi il trattamento più spinto e meno controllabile. L'eventuale aggiunta di solfuro di sodio al bagno di calce rende il procedimento più pericoloso in quanto il solfuro attacca anche il derma distruggendo il collegamento tra le catene collageniche. Infine se il tempo di essiccamento della pelle dopo il montaggio sui telai di legno è troppo rapido, non si ha il graduale assestamento delle fibre di collagene in strati paralleli e il prodotto finito può presentarsi ondulato.

Fattori esterni di deterioramento

Umidità e temperatura. – La pergamena, come già descritto in precedenza, è un materiale molto sensibile all'umidità a causa della sua natura fortemente igroscopica: assorbirà e rilascerà acqua in quantità variabile in relazione alle condizioni igrometriche dell'ambiente circostante. Se umidificazione e deumidificazione hanno luogo sotto condizioni non controllate si verifica una deformazione del materiale a causa del riorientamento delle fibre che si sottoporranno ad una libera organizzazione all'interno del foglio. Un ambiente troppo umido fa rigonfiare le fibre con conseguenti variazioni dimensionali e nei casi più gravi può gelatinizzare il supporto producendo l'effetto, nei casi di pergamene a contatto tra di loro, di un unico blocco compatto (effetto blocking).

Ancora una elevata umidità favorisce reazioni degradative di idrolisi cioè frammentazione delle fibre di collagene e idrolisi del complesso ferrogallo-tannico degli inchiostri con formazione di acido solforico. È da precisare tuttavia

che la pergamena è un materiale alcalino e quindi meno sensibile della carta agli attacchi degli acidi. La ragione di questo deriva dal fatto che la pelle in sede di lavorazione viene trattata nei bagni di calce e nel successivo lavaggio con acqua non tutto l'idrossido di calcio viene eliminato ma una parte si trasforma in carbonato di calcio che consente di neutralizzare eventuali insorgenze di acidità da qualsiasi fonte essa proviene.

Anche un ambiente troppo secco non è favorevole alla conservazione in quanto il materiale membranaceo si contrae con conseguente infragilimento del supporto.

La temperatura oltre ad influenzare l'umidità, influenza la cinetica di tutte le reazioni chimiche, nel senso che un innalzamento di temperatura aumenta la velocità con cui le reazioni, nel caso specifico di deterioramento, avvengono. Inoltre tutte le proteine sono sensibili al calore il quale può causare accorciamenti irreversibili a danno della struttura del collagene. Particolarmente dannosa è l'influenza di una elevata temperatura in presenza di acqua o vapore acqueo poiché i materiali contenenti collagene manifestano processi degradativi in presenza di composti acidi o alcalini già a temperature di 40℃.

Di particolare rilievo è la cosiddetta *temperatura di accorciamento* cioè la temperatura alla quale deve essere portato il collagene per distruggere la cristallinità delle fibre; tale temperatura varia con la specie animale in un range di 55℃-65℃. Un decremento della temperatura di accorciamento implica che la struttura del materiale è più aperta e quindi la sua sensibilità ai diversi agenti chimici risulterà incrementata.

Variazioni di umidità e temperatura. – Variazioni di umidità e temperatura continue, causando ripetuti rigonfiamenti e contrazioni, possono provocare non solo deformazioni della pergamena ma anche danni a inchiostri e miniature eventualmente presenti quali microfratture e/o sollevamento a scaglie della pellicola pittorica dal supporto. Ancora più pericolosi sono gli sbalzi di umidità relativa dovuti a repentini cambiamenti di temperatura in ambienti chiusi soprattutto nel passaggio dal giorno alla notte. Il problema è aggravato dal riscaldamento artificiale: l'accensione di giorno aumenta la temperatura e abbassa l'umidità relativa; lo spegnimento di notte e l'abbassamento della temperatura può innalzare l'umidità relativa fino al 100% e provocare condensa con conseguenti danni agli inchiostri e al supporto.

Illuminazione. – La luce è uno dei fattori di rilievo nella degradazione dei materiali; anche se le pergamene, a meno che non siano in mostra, sono conservate all'interno di edifici e quindi abbastanza protette dall'effetto delle radia-

zioni solari, tuttavia la luce naturale che penetra attraverso porte e finestre e quella artificiale hanno un effetto dannoso la cui entità dipende dalla lunghezza d'onda, dall'intensità della radiazione e dal tempo di esposizione.

Sorgenti di luce diverse emettono radiazioni visibili ed invisibili in proporzioni diverse. Ciò che caratterizza una radiazione è la lunghezza d'onda che è inversamente proporzionale alla frequenza. Il sole ad esempio emette radiazioni visibili la cui lunghezza d'onda va da 400 a 720 nanometri (nm), radiazioni infrarosse la cui lunghezza d'onda è superiore a quella della luce rossa (maggiore di 720 nm) e radiazioni ultraviolette con lunghezza d'onda al di sotto di 400 nm.

La pergamena è molto sensibile alla luce.

La caratteristica dei raggi ultravioletti, essendo radiazioni a più alto contenuto di energia, è quella di favorire reazioni fotochimiche, rottura dei legami chimici con conseguente alterazione dello scritto e infragilimento del supporto. Ma anche il calore delle meno energetiche radiazioni infrarosse, emesse peraltro non solo dal sole ma anche da altre sorgenti come ad esempio le lampade ad incandescenza, accelera l'invecchiamento dei materiali, favorisce l'imbarcamento del supporto e di conseguenza provoca danni alle pellicole pittoriche di eventuali miniature presenti. Le radiazioni visibili provocano sbiadimento dei colori, depolimerizzazione del collagene con conseguente invecchiamento. In ordine decrescente sono più dannosi i raggi gamma, i raggi X, l'ultravioletto, il visibile, l'infrarosso, le onde radio.

Inquinamento atmosferico. – L'inquinamento atmosferico può essere definito come qualsiasi alterazione delle caratteristiche chimico-fisiche dell'aria, determinata sia da variazioni di concentrazione dei suoi normali costituenti, sia e soprattutto dalla presenza di sostanze estranee alla sua composizione.

I problemi posti dall'inquinamento atmosferico in relazione alla conservazione non sono affatto nuovi; già nel XVII sec. si parlava infatti della "azione corrosiva del fumo di carbone" e si constatavano i danni provocati da "aria, umidità, sole e luna" sulle opere d'arte, ma i problemi sono diventati più seri a partire dal XIX sec. con la nascita dell'industria.

I differenti agenti inquinanti sono da un lato le particelle in sospensione dall'altra i gas che si trovano mescolati ai normali componenti dell'aria. Il vapore acqueo, presente allo stato naturale, diviene un agente di deterioramento quando la sua concentrazione si innalza in modo rilevante; infatti le goccioline che si formano dissolvono i gas e le particelle in sospensione, permettendo cosìla loro trasformazione in agenti pericolosi. Analogamente le radiazioni solari, oltre ad avere una azione distruttrice sui materiali, favoriscono l'interazione dei gas tra di loro.

• Le particelle in sospensione o particolato

Con il termine ‚particolato' si intende l'insieme delle particelle sospese nell'aria in fase liquida e/o solida con dimensioni variabili tra 0,001 e 50 μm. La natura del particolato può essere molto variabile in conseguenza della tipologia di ambiente (montano, marino, rurale, industrializzato); dal punto di vista qualitativo può essere composto da aerosol e cioè da goccioline d'acqua contenenti ioni idrosolubili (solfati, nitrati e cloruri), da particelle solide (silice, silicati, ossidi metallici, idrocarburi, acidi organici, aldeidi) e da materiale di origine biologica vivente e non (microrganismi, spore, pollini, insetti, ecc.). All'interno di ambienti confinati destinati alla conservazione di documenti e quindi di pergamene, le concentrazioni di particolato sono ridotte rispetto all'esterno ma esso risulta pericoloso in quanto, soprattutto se in presenza di elevati valori di umidità relativa o di fenomeni di condensa sulle superfici dei materiali, esercita una azione chimica corrosiva sulle superfici stesse oltre a formare uno strato coprente e ad innescare meccanismi di deterioramento di natura biologica.

• Composti contenenti azoto

Gli ossidi di azoto, N_2O, NO, NO_2 o più genericamente NO_x, la cui presenza in atmosfera è dovuta a processi di combustione, raggiungono elevate concentrazioni in ambienti urbani a causa del sempre più crescente traffico automobilistico. Da un punto di vista fotochimico, NO_2 è molto attivo e assorbe la luce dal visibile all'ultravioletto; in particolare da 600 a 380 nm c'è formazione di molecole eccitate, al di sotto di 380 nm c'è dissociazione e produzione di ossigeno atomico:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

L'ossigeno atomico porta alla formazione di ozono O_3 per reazione con l'ossigeno dell'aria:

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

La grande attività fotochimica degli ossidi di azoto provoca numerose reazioni con i composti organici gassosi presenti nelle atmosfere inquinate: questi fenomeni costituiscono ciò che si chiama smog. L'NO_2 esplica inoltre una notevole attività ossidante e in presenza di umidità porta alla formazione di acido nitrico e di acido nitroso che all'aria si ossida successivamente a nitrico. Quindi questo inquinante è in grado di portare attacco sia acido che di tipo ossidativo

sui materiali proteici con conseguente frammentazione delle catene collageniche e perdita di resistenza.

- Composti contenenti zolfo

L'acido solfidrico H_2S e i mercaptani, derivanti oltre che da processi di combustione anche da putrefazioni biologiche, sono dunque presenti in zone rurali come in zone urbane. L'H_2S reagisce con alcuni metalli formando solfuri scuri che provocano alterazione nei pigmenti.

L'anidride solforosa SO_2 è uno degli inquinanti più aggressivi e il più diffuso che esiste in tutti i tipi di atmosfere industriali o urbane ed è il principale responsabile dei danni ai materiali. Dopo la sua emissione, questo gas tende ad associarsi con le particelle solide e liquide sospese nell'aria, divenendo cosìun costituente degli aerosol prima di essere disperso dai venti. Tuttavia, una parte è ossidato ad anidride solforica SO_3 che reagisce con il vapore acqueo per formare acido solforico H_2SO_4, rilevante agente di deterioramento dei materiali proteici. Il fenomeno di ossidazione è estremamente complesso: molti meccanismi sono stati proposti, alcuni comportano reazioni fotochimiche in fase gassosa, altri comportano reazioni in fase liquida nelle goccioline in sospensione o nei film liquidi alla superficie dei materiali. Per i materiali di archivio e quindi per le pergamene conservate in ambienti inquinati, SO_2, dopo l'assorbimento, subisce una reazione di ossidazione di tipo catalico, in situ, in presenza di umidità; è il ferro che spesso gioca questo ruolo di catalizzatore[1] (ma anche il Cu o il Mn). Il risultato finale è la formazione di acido solforico. Di conseguenza questo inquinante, soprattutto quando l'umidità relativa dell'aria è maggiore del 70% e la reazione di ossidazione dell'SO_2 efficacemente catalizzata, è in grado di portare un attacco acido persistente e non solo di carattere superficiale sul materiale. L'azione di composti solforati è ancora più forte in presenza di composti ossidanti (effetto sinergico) come ad esempio gli ossidi di azoto.

- Ozono

La presenza di tracce di ozono O_3 nell'atmosfera è dovuta a reazioni fotochimiche nella stratosfera tra radiazioni ultraviolette e ossigeno. Incrementi anche notevoli di concentrazione dell'ozono a livello del suolo possono tutta-

[1] Catalizzatore: sostanza che aumenta la velocità di una reazione chimica e che risulta inalterata al termine del processo.

via prodursi attraverso reazioni fotochimiche innescate dalla luce solare cui partecipano ossidi di azoto e idrocarburi presenti negli scarichi delle auto. L'ozono è piuttosto instabile e decade rapidamente costituendo un potente ossidante particolarmente attivo nei confronti delle sostanze organiche (insature e non) e quindi della pergamena poiché è in grado di rompere i legami tra gli atomi di carbonio. In conseguenza della elevata reattività di O_3, le concentrazioni all'interno degli ambienti confinati risultano assai ridotte rispetto all'aria esterna; in tali ambienti l'ozono può essere prodotto da fotocopiatrici, stampanti laser, apparecchiature elettriche.

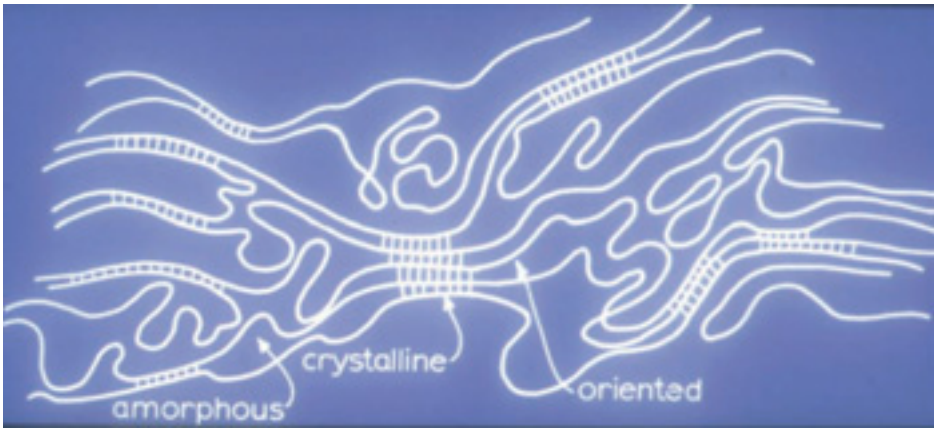
- Cloruri

I cloruri, contaminanti occasionali, possono, in presenza di ossidi di azoto e di zolfo, portare alla formazione di acido cloridrico con i danni che un attacco acido comporta sulla pergamena.

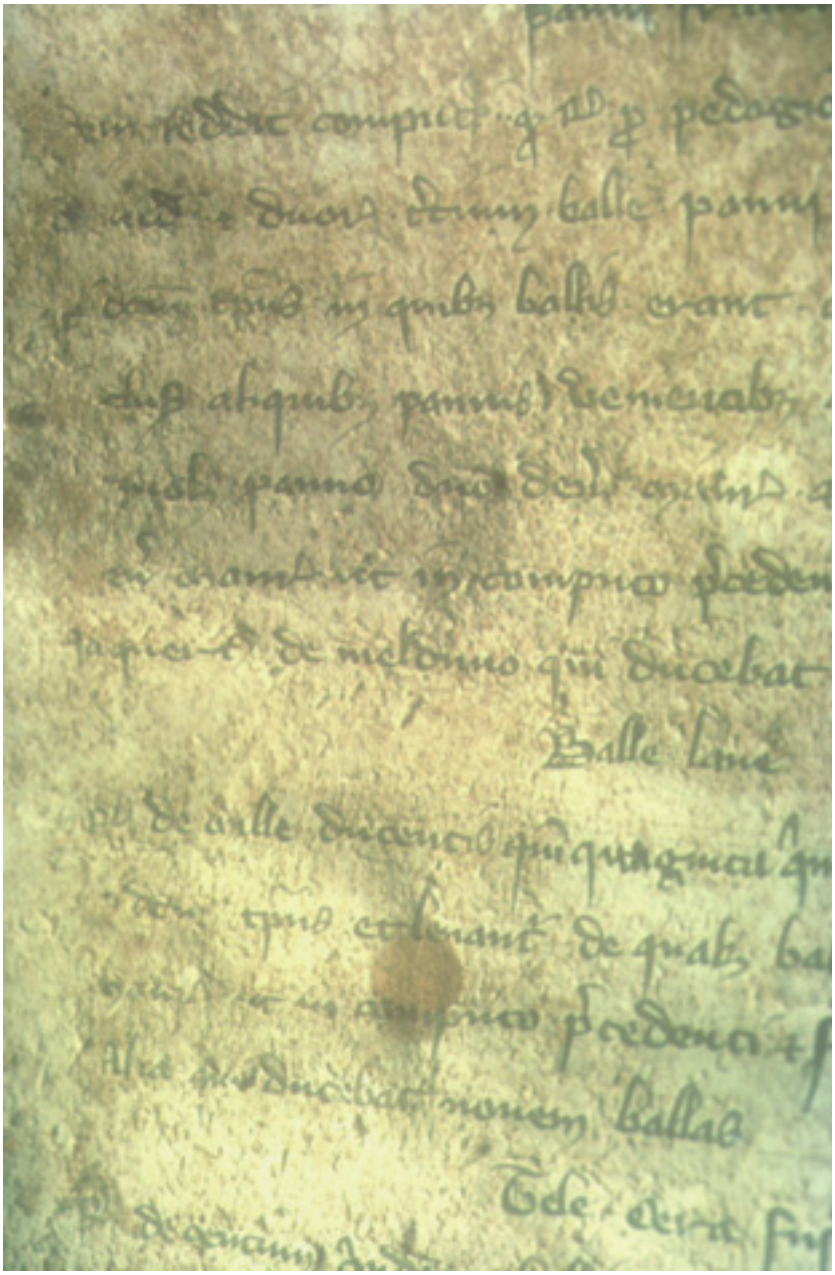
In conclusione, è opportuno sottolineare che esistono strette correlazioni tra l'azione degli inquinanti e le condizioni climatiche dell'ambiente di conservazione della pergamena (temperatura, umidità, illuminazione naturale e artificiale).

Fruizione, interventi errati, catastrofi. – Tra le cause di danno esterne non si può non soffermarsi sulla fruizione da parte dell'utenza, fruizione che già di per sé comporta una manipolazione legata al prelevamento del documento, al trasporto e alla successiva ricollocazione, all'eventuale fotocopiatura. Se a queste e ad altre operazioni si aggiunge una consultazione poco attenta o addirittura atti di vandalismo quali strappi intenzionali, asportazioni, furti, ecc., si intuisce come i danni alle pergamene siano notevoli e spesso irreparabili. Ancora, una altra causa di degradazione esterna è un intervento di restauro errato o talvolta superfluo con prodotti e/o tecniche non idonee: in tal caso il rimedio è peggiore del male. Infine, un cenno agli eventi calamitosi quali alluvioni, terremoti, incendi, guerre, ecc. che possono portare alla completadistruzione dei documenti.

MARIA TERESA TANASI



1. Regioni cristalline e regioni amorfe nella struttura collagenica.



2. Pergamena danneggiata da una idrolisi molto spinta a carico del collagene.

Le miniature: cause di danno e metodologie di intervento

L'arte della miniatura fino all'alto Medioevo era quasi esclusivamente al servizio della Chiesa; scrivani e miniatori consideravano il loro lavoro come un'opera pia tramite la quale contribuivano, oltre che alla salvezza della propria anima, a esaltare la gloria di Dio. Per tale motivo si impegnavano nelle prove e nello studio sforzandosi di conferire durevolezza alla loro opera.

Purtroppo la miniatura è un manufatto con una sua fragilità intrinseca dovuta alla sua struttura polifasica (supporto, strato preparatorio, colore) che richiede grande attenzione per la salvaguardia della sua integrità.

Innanzitutto va considerato che il supporto della decorazione miniata è costituito, salvo rare eccezioni, da pergamena che, essendo un materiale igroscopico, subisce consistenti variazioni dimensionali al variare delle condizioni termoigrometriche ambientali. Poiché la pellicola pittorica non segue fedelmente tali escursioni, si verifica un danno piuttosto frequente consistente nella perdita di coesione tra le particelle del pigmento (fratture) e di adesione delle stesse al supporto (distacchi).

Talvolta il distacco di scaglie può essere favorito da una superficie della pergamena troppo liscia e compatta a causa di un trattamento preliminare che, badando essenzialmente all'aspetto estetico del supporto, ha reso però la sua superficie poco adatta a ricevere la pellicola pittorica.

Spesso le miniature si trovano in volumi rilegati (codici); in alcuni casi, come ad esempio dopo il rifacimento del dorso della legatura con pergamena moderna più rigida di quella originale, quando si sfoglia il volume i fogli sono costretti a flettersi (fig. 1) e se nella zona di maggior flessione è presente la pellicola pittorica, questa tende a distaccarsi (fig. 2). Una frequente consultazione ovviamente accentua tale fenomeno (figg. 3, 4).

Un'altra tipologia di danno che si può riscontrare sui codici miniati è l'abrasione superficiale della pellicola pittorica presumibilmente provocata dalla forte pressione causata da una conservazione dei volumi a pila in orizzontale. Questo può provocare anche un parziale trasferimento dei pigmenti sulla pagina adiacente.

I danni descritti richiedono interventi di recupero con sostanze aventi lo scopo di ripristinare la coesione dello strato pittorico e la sua adesione al supporto (figg. 5, 6). Poiché le alterazioni sono fondamentalmente di due tipi (distacchi e polverizzazione), teoricamente si distinguono due classi di sostanze: i consolidanti e gli adesivi.

Col termine "consolidante" e "consolidamento" vengono spesso indicate nel restauro situazioni fra loro molto diversificate e questo genera una notevole confusione a livello teorico che si riflette in una scarsa chiarezza circa le operazioni e i materiali che sono necessari nei vari casi.

Riassumendo, ciò che deve essere consolidato può consistere:

1. nella microstruttura di un materiale decoeso
2. in elementi di piccole dimensioni che a seguito dei processi di degrado prima descritti si stanno distaccando o si sono distaccati dal supporto.

Il primo punto riguarda la perdita di coesione dello strato pittorico e il restauro necessario in questa particolare situazione di degrado richiede solitamente l'impregnazione delle microporosità con un liquido consolidante capace, una volta penetrato, di passare allo stato solido e ristabilire un certo livello di coesione tra le particelle del pigmento. Se il processo di consolidamento interessa solo la superficie del manufatto si parla più propriamente di fissativo.

Un consolidante deve quindi essere utilizzato allo stato liquido e avere bassa viscosità, cosicché possa agevolmente impregnare per capillarità il materiale pittorico decoeso riempiendo i pori della microstruttura. Dopo la fase di impregnazione, il consolidante, generalmente a seguito dell'evaporazione del solvente, raggiunge lo stato solido definitivo ristabilendo la coesione. Il prodotto consolidante deve possedere perciò buone doti di penetrazione in modo da evitare che, dopo l'evaporazione del solvente il prodotto resti confinato preferenzialmente sulla superficie, questo specialmente quando si impiega come mezzo disperdente un solvente organico volatile; la penetrazione è garanzia di un buon ripristino della coesione dovuto ad un'efficace compenetrazione con i materiali che devono aderire tra loro. La coesione deve risultare equilibrata e commisurata al contesto pittorico da restaurare. Se è vero, infatti, che un consolidamento troppo debole risulterebbe inefficace, è altrettanto vero che un trattamento eccessivo è anch'esso negativo perché è causa, nel tempo, di tensioni tra le zone trattate e non e quindi sorgente di ulteriore degrado. A tale riguardo rivestono importanza particolare le prove simulate condotte su campioni di stesura pittorica opportunamente preparati e degradati artificialmente che permettono di stabilire il prodotto più idoneo e la sua concentrazione di utilizzo.

La reversibilità, che rappresenta la possibilità di rimozione effettiva e completa a distanza di tempo di un prodotto inopportunamente introdotto e che è divenuta oramai giustamente un principio inderogabile nel campo del restauro, incontra grandi limitazioni appunto nel processo di consolidamento che comporta, come è facilmente intuibile, una intima unione tra il materiale pittorico e il consolidante. Anche se il consolidante rimane a distanza di tempo ancora

reversibile, ossia solubile in un determinato solvente, la sua rimozione incontra tuttavia difficoltà sia in fase teorica (che cosa potrebbe accadere nella fase transitoria tra l'eliminazione del vecchio prodotto, rivelatosi inefficace o peggio causa di degrado, e l'introduzione del nuovo?) che pratica. L'operazione di consolidamento, più che altre operazioni di restauro, risulta fortemente invasiva ed è quindi prioritaria l'esigenza della compatibilità tra i materiali di restauro e quelli costituenti la decorazione miniata. Come criterio di carattere generale si può affermare che è opportuno che i prodotti aggiunti in fase di restauro siano dal punto di vista chimico-fisico il più possibile simili ai materiali originali con cui dovranno coesistere nel tempo. Anche in questo caso prove di laboratorio che simulino la situazione reale eviteranno errori che spesso hanno contraddistinto gli interventi del passato improntati al più ardito sperimentalismo.

Il secondo punto riguarda i sollevamenti e distacchi di piccole dimensioni, spesso in forma di lamine molto sottili (le cosiddette "foglie"), dal sottostante substrato. Generalmente si tratta di frammenti, scaglie di strato pittorico o di strato preparatorio supportante la pellicola pittorica che si trovano in uno stato di precaria adesione o già distaccate. L'intervento di restauro è in questo caso essenzialmente un processo di adesione, ossia consiste nel riportare i frammenti di colore a contatto con il substrato inserendo un prodotto adesivo che assicuri una giunzione stabile e duratura. La forza adesiva deve essere commisurata al contesto pittorico da restaurare; non occorre un valore molto elevato in quanto l'adesivo deve sopportare solo il peso della scaglia fissata che è piccolo rispetto alla superficie di incollaggio. La quantità di adesivo deve essere la più contenuta possibile in modo da creare un giunto di spessore minimo.

L'applicazione dell'adesivo e il processo di adesione possono essere fondati su differenti meccanismi. Solitamente si tratta di un polimero in soluzione o in emulsione che fa presa per perdita del solvente.

L'intervento non è in questo caso invasivo, ma è limitato alle superfici esterne dei materiali che devono aderire fra loro per cui può e deve essere reversibile.

Nella pratica i risultati descritti (consolidamento, adesione) possono essere ottenuti con l'impiego di un unico prodotto visto che, oltretutto, gli agenti consolidanti hanno solitamente anche proprietà adesive.

Oltre alle caratteristiche citate per le due classi di prodotti, altri requisiti comuni possono essere cosìriassunti:

- formazione di film non troppo rigidi e fragili
- capacità di proteggere lo strato fissato sia dalle azioni meccaniche che dalla luce e dall'umidità
- trasparenza e acromaticità, per non alterare le caratteristiche cromatiche del-

la superficie su cui il prodotto viene applicato, né provocare indesiderati effetti ottici (ad esempio l'effetto lucido)
- stabilità, ovvero il prodotto non deve alterarsi col trascorrere del tempo, né danneggiare la pellicola pittorica
- resistenza a microrganismi e insetti.

Quando si parla di consolidante o adesivo si intende un sistema composto da una sostanza adesiva e un mezzo disperdente che può essere acqua o un solvente organico.

In pratica la natura del mezzo disperdente influenza notevolmente le caratteristiche dello strato adesivo formato, in particolare agisce sulla profondità di penetrazione. I solventi non polari penetrano più profondamente nella struttura di quelli polari a causa della loro minore tensione superficiale. A parità di altre condizioni, le emulsioni penetrano quindi meno profondamente delle soluzioni; questo non solo per le maggiori dimensioni delle particelle disperse, ma anche per la natura polare del solvente che, di solito, è acqua.

A parità di polarità, i solventi meno volatili restano più a lungo sulla superficie trattata e possono perciò agevolare la penetrazione dell'adesivo.

Quando la sostanza adesiva è di natura polare si instaura una attrazione elettrostatica con la superficie del materiale trattato (carta, pergamena), anch'essa polare. Questo fa si che l'adesivo rimanga adsorbito sulla superficie rendendo scarsa la penetrazione.

Importante è anche il peso molecolare dell'adesivo: sostanze a più alto peso molecolare producono, a parità di concentrazione, soluzioni più viscose che penetrano meno profondamente anche a causa degli impedimenti sterici incontrati da catene polimeriche più lunghe e quindi più ingombranti.

Tenuto conto delle limitazioni poste dai requisiti richiesti è consigliabile impiegare prodotti puri e certificati (corredati di scheda tecnica) o prodotti destinati ad un uso specifico nel restauro. Vanno sconsigliati prodotti commerciali destinati ad altre applicazioni; i prodotti commerciali, infatti, oltre al principio attivo possono contenere vari additivi quali agenti emulsionanti, stabilizzanti, addensanti, fluidificanti, plastificanti che rendono agevole e pratico l'impiego del preparato nella specifica applicazione per cui è stato formulato ma che possono rivelarsi deleteri nell'immediato e nel tempo nei riguardi del materiale con essi restaurato.

Le ricerche condotte nel corso degli anni in vari laboratori nazionali ed internazionali hanno oramai permesso di definire tra la marea di polimeri artificiali e sintetici che l'industria chimica mette a disposizione, quelli più idonei in questo specifico campo del restauro.

Tra i prodotti attualmente utilizzati menzioniamo la metilcellulosa ad alta sostituzione, l'alcool polivinilico e il Klucel G.

La metilcellulosa appartiene al gruppo degli eteri [1] di cellulosa, è solubile sia in acqua che in solventi organici (quello più utilizzato è una miscela di cloruro di metilene ed alcool metilico nel rapporto 80:20) e viene utilizzata normalmente alle concentrazioni dello 0,5 e 1%. Non possiede un potere adesivo particolarmente elevato, ma può essere impiegata con successo per il fissaggio degli "spolveramenti" di colore e per sollevamenti di piccole dimensioni, dato che praticamente non altera il colore dei pigmenti.

L'alcool polivinilico solitamente impiegato è quello a peso molecolare medio 72000 disciolto in acqua e alcool etilico nel rapporto 2:1 alla concentrazione del 2%. Presenta una discreta forza adesiva per cui è adatto nel caso di scaglie distaccate.

Il Klucel G è una idrossipropilcellulosa a peso molecolare medio appartenente al gruppo degli eteri di cellulosa. È solubile in acqua fredda e in alcool etilico; le soluzioni impiegate sono allo 0,5%, al 2% e al 3%. Presenta un buon potere adesivo e non altera sensibilmente i colori.

La metilcellulosa

La metilcellulosa è ottenuta trattando la cellulosa con un alcali forte come l'idrossido di sodio. Solo i gruppi R-OH presenti sui carboni in posizione 2, 3 e 6 possono, durante questa reazione, trasformarsi in R-ONa. La cellulosa alcalinizzata è poi sottoposta ad un trattamento di eterificazione mediante reazione con il cloruro di metile. I gruppi metilici ($-CH_3$) si sostituiscono agli ioni sodio per produrre gruppi $R-OCH_3$. Il massimo grado di sostituzione nella procedura di eterificazione è 3; il valore per le metilcellulose comunemente impiegate varia tra 1,3 e 2.

Il grado di polimerizzazione, che rappresenta la lunghezza della catena polimerica, è un'altra importante caratteristica. Generalmente, all'aumentare del grado di polimerizzazione, aumenta la viscosità delle soluzioni ottenute, a parità di concentrazione, e il prodotto tende a divenire insolubile in acqua.

Di solito vengono impiegate metilcellulose a bassa viscosità perché, essendo composte da catene più corte, penetrano più efficacemente nella struttura del supporto.

---

[1] Gli eteri sono composti organici che si ottengono per reazione tra due molecole di alcool con eliminazione di una molecola d'acqua dando origine al gruppo etereo R-O-R.

L'alcool polivinilico

L'alcool vinilico monomero non esiste; il polimero è quindi ottenuto per saponificazione dell'acetato di polivinile. Quest'ultimo, disciolto in alcool metilico al 10-20%, viene saponificato con alcolato sodico anidro; il liquido si ispessisce sempre di più fino alla precipitazione dell'alcool polivinilico, insolubile nel solvente. L'aggiunta di acido acetico può interrompere la saponificazione e portare a prodotti parzialmente saponificati.

L'alcool polivinilico è una polvere di colore dal bianco al giallastro; la sua solubilità in acqua dipende dal peso molecolare dell'acetato di polivinile di partenza e dalla percentuale di gruppi acetilici residui. Se questi ultimi superano il 70% il prodotto risulta insolubile.

Di solito si utilizza l'alcool polivinilico a peso molecolare medio solubile in acqua.

Il Klucel G

Il Klucel G (idrossipropilcellulosa) appartiene al gruppo degli eteri di cellulosa ed è commercializzato dall'industria americana Hercules in tre diverse qualità: E e L a basso peso molecolare, G a medio peso molecolare, M e H ad alto peso molecolare. È facilmente solubile in acqua fredda e in alcool etilico, mentre in acqua calda sopra i 38℃ non si ottengono soluzioni limpide, ma rimane grumoso.

Indagini su un prodotto consolidante o adesivo

Quando si sperimentano uno o più nuovi prodotti per un possibile impiego nel restauro delle decorazioni miniate occorre operare per confronto comparandoli con prodotti ormai ampiamente sperimentati e giudicati idonei allo scopo (ad es. metilcellulosa ad alta sostituzione, alcool polivinilico). Nella lista dei prodotti da sperimentare è consigliabile aggiungere prodotti naturali (ad esempio amido e gelatina) che rappresentano i prodotti utilizzati nel passato e al cui impiego alcuni operatori del restauro vorrebbero tornare. Alla base di una tale proposta c'è il fatto che, trattandosi di prodotti naturali, presentano una migliore compatibilità con gli elementi costituenti la miniatura (ad esempio la gelatina è un diretto derivato del collagene, la proteina che rappresenta il costituente principale della pergamena).

Si consiglia di impiegare prodotti puri per i quali il produttore o il fornitore debbono precisare alcune importanti caratteristiche quali ad esempio la natura chimica, il peso specifico, la temperatura di rammollimento, il grado di polimerizzazione medio, i solventi che li disciolgono.

La prima e più immediata valutazione riguarda la solubilità in acqua e nei solventi organici (partendo ovviamente da quelli innocui come l'acetone o l'alcool etilico) a caldo e a freddo a differenti concentrazioni. Devono ottenersi soluzioni o emulsioni limpide e prive di grumi.

C'è poi da valutare la viscosità alle varie concentrazioni, proprietà che può essere empiricamente correlata con la facilità di stendimento a pennello, una caratteristica soggettiva di ordine pratico, o con la facilità e profondità di penetrazione. In tal modo si può selezionare l'intervallo di concentrazione per quel determinato prodotto che offre la migliore praticità dal punto di vista operativo.

Un'altra importante caratteristica è il potere adesivo che viene valutato mediante prove di resistenza allo scorrimento (misura del carico di rottura a trazione). Per tale valutazione si può far riferimento alla norma ASTM D1002-72 che, considerando come supporto per l'adesivo i metalli, viene modificata, per conformarsi alla situazione reale, sostituendoli con strisce di pergamena adese tra loro. La prova viene effettuata sia sui campioni tal quali che su campioni sottoposti a cicli di stress secco-umido. Questi ultimi vengono inseriti perché permettono di stabilire se l'adesivo è sufficientemente elastico da seguire la pergamena nelle sue escursioni dimensionali a seguito delle variazioni termoigrometriche.

Per ulteriori caratterizzazioni chimico-fisiche, i prodotti sperimentati vengono supportati da fogli di carta. A tale scopo vengono preparati campioni di carta per cromatografia Whatman n°1 (pura cellulosa di cotone, 98% in alfa-cellulosa) trattati con le soluzioni adesive in esame.

La scelta della carta, e in particolare la carta Whatman, come supporto per i vari prodotti è dettata dalla necessità di utilizzare un materiale che dia le minori interferenze possibili e nel contempo offra la possibilità di impiegare per i vari saggi metodi normalizzati.

Una valutazione empirica dell'uniformità di distribuzione del prodotto dopo trattamento e asciugatura consiste nell'immergere il campione di carta Whatman collata in una soluzione colorata con l'acquerello osservando poi se si ottiene una colorazione uniforme. La stessa prova può essere ripetuta per la carta Whatman non trattata per osservare il comportamento della carta senza il prodotto onde meglio interpretare i risultati della prova effettuata sui campioni collati.

Sui campioni di carta trattati, oltre a valutare l'effetto di lucido, la comparsa di pieghe e tensioni, la velocità di asciugatura del prodotto, si eseguiranno ad esempio misure di resistenza meccanica (alla doppia piegatura, alla trazione, alla lacerazione, alla flessione), di grado di bianco, di pH e di grado di polimerizzazione confrontandole con i valori ottenuti per la carta tal quale (bianco di riferimento). Tali prove possono essere ripetute su campioni collati ed invecchiati

artificialmente ad umido (80℃, 65% di umidità relativa, 24 giorni) per valutare gli effetti a lungo termine provocati sulla carta dall'applicazione del prodotto in esame. Per una valutazione più corretta i risultati delle prove tecnologiche di resistenza meccanica vanno rapportati non alla concentrazione, ma alla quantità di prodotto assorbita dalla carta per unità di superficie, determinata per differenza di peso prima e dopo il trattamento ed espressa in g/m^2.

Una prova empirica basata sull'invecchiamento naturale potrebbe consistere nell'esporre per qualche mese campioni di carta di varia natura collati e coperti per metà in un luogo polveroso ed esposto alla luce solare, valutando poi le differenze tra le due zone (assorbimento della polvere, ingiallimento, ispessimento).

Molto importante si rivela l'accertamento delle alterazioni cromatiche provocate dal prodotto sulla pellicola pittorica. A tale scopo vengono preparati campioni di pergamena su cui viene steso uno strato di pellicola pittorica seguendo quanto più possibile le metodologie utilizzate nell'antichità (fig. 7). I campioni colorati si preparano stemperando i pigmenti con il legante col quale, da informazioni ricavate dai libri dell'arte sulla miniatura, più frequentemente risultavano mescolati nel passato. Si procede quindi alla misurazione del colore (componente tricromatica Y e coordinate tricromatiche x, y) delle superfici colorate tal quali, dopo applicazione a pennello dei vari prodotti, dopo un invecchiamento artificiale che simuli l'esposizione alla luce solare. Le variazioni globali di colore, sia dopo il trattamento che dopo la successiva esposizione alla lampada solare, danno una indicazione dell'influenza del prodotto sul colore e della eventuale protezione offerta nei riguardi della luce solare.

La prova può essere ampliata considerando altri tipi di mediazioni grafiche quali le matite colorate (pastelli), i gessetti colorati, gli acquerelli, il carboncino, gli inchiostri. Tali valutazioni sono di notevole importanza nel caso in cui il prodotto venga utilizzato per fissare solo temporaneamente i colori prima di trattamenti di restauro in fase acquosa (lavaggio, deacidificazione). In questo contesto il prodotto viene applicato a pennello o per nebulizzazione limitatamente alla zona interessata dalle mediazioni grafiche e, per via della sua applicazione temporanea, la possibilità di rimozione diviene un requisito essenziale.

Su alcuni campioni simulati di pergamena miniata si può tentare di riprodurre i danni osservati sui documenti originali intervenendo poi con quei prodotti che meglio hanno risposto ai vari test precedentemente illustrati. Quest'ultima prova rappresenta una "valutazione sul campo" dei prodotti ritenuti idonei all'impiego specifico.

LORENA BOTTI-DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

L. SANTUCCI, *Resistenza e stabilità della carta.* III - *Effetto dei collanti con particolare riguardo a gelatina e alcool polivinilico*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del Libro", n. 20, 1961, pp. 145-157.

J. PORCHER, *Rapport sur le traitement des manuscrites a peintures*, ICOM, Barcellona, ottobre 1961.

W.D. PAIST, *Manuale delle materie plastiche/derivati cellulosici*, Milano, Aldo Martello, 1963.

P. MORA-G. TORRACA, *Fissativi per pitture murali*, in "Bollettino dell'Istituto centrale del restauro", 1965.

L.H. SHARPE-H. SCHONHORN-J. LINCH, *Adesivi*, in "Moderni orientamenti della scienza e della tecnica", Etas Kompass, 1966, pp. 411-427.

M. PLOSSI ZAPPALÀ, *Indagine su adesivi per il restauro di documenti cartecei*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 34, 1966-67, pp 35-51.

P. MORA, *Il restauro delle miniature*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 27, 1968, pp. 113-116.

S. KECK, *Mechanical alteration of the paint film*, in "Studies in Conservation", n. 14, 1969, pp. 9-30.

A. BALLESTREM-E. DE WITTE, *Le problème de la consolidation des couches picturales des enluminures: quelques essais*, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 3ème rèunion triennale*, Madrid, 2-8 ottobre 1972.

G.Z. BYKOVA-A.V. IVANOVA-I.P. MOKRETZOVA, *Conservation Methods for Medieval Miniatures on Parchment*, ICOM *Committee for Conservation, 3rd triennal meeting*, Madrid, 2-8 ottobre 1972.

V. RADASAVLJEVIC', *Conservation of miniatures*, ICOM Committee for Conservation, 3rd triennal meeting, Madrid, 2-8 ottobre 1972.

A. BERGER, *Testing adhesives for the consolidation of paintings*, in "Studies in Conservation", n. 17, 1972, pp. 173-194.

I.P. MOKRETZOVA, *Sur quelques particularitès technologiques et de la restauration des deux manuscrits enluminés d'europe occidentale du XIIIe siécle*, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 4ème rèunion triennale*, Venezia, 13-18 ottobre 1975.

ISTITUTO CENTRALE DEL RESTAURO, *Leganti, fissativi e pigmenti: metodi di riconoscimento*, in *Corso sulla manutenzione di dipinti murali, mosaici e stucchi*, DIMOS, parte I, modulo 3, 1978.

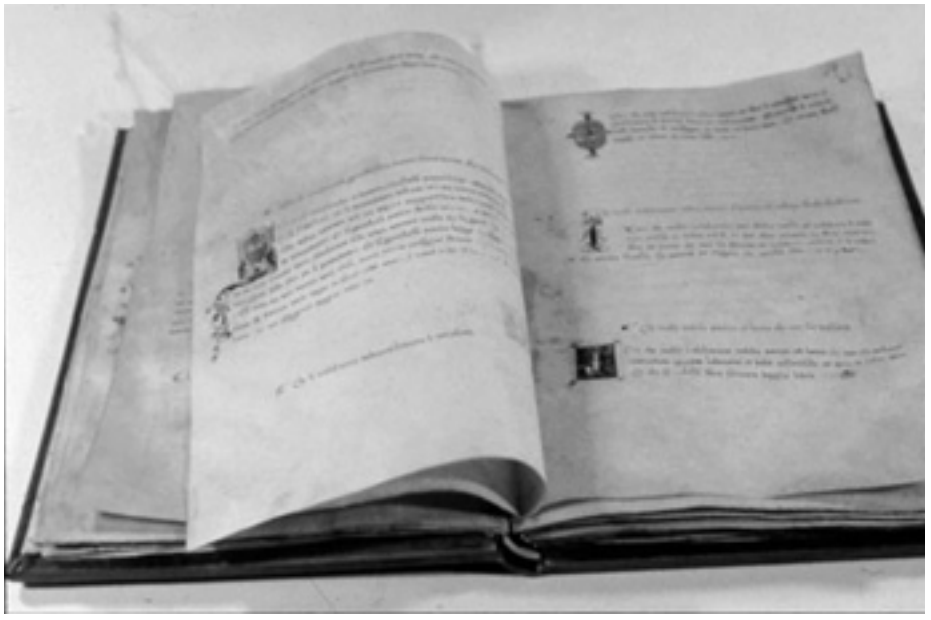
J. CLAIRE - F. MARSH, *A dry repair method for islamic illuminated manuscripts leaves*, in "The Paper Conservator", vol. 4, 1979, pp. 3-9.

L. SANTUCCI-G. MARTINELLI, *Resistenza e stabilità della carta.* IX. *Collatura con gelatina, alcool polivinilico e ossietilcellulosa: vent'anni dopo*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 37, 1981, pp. 55-66.

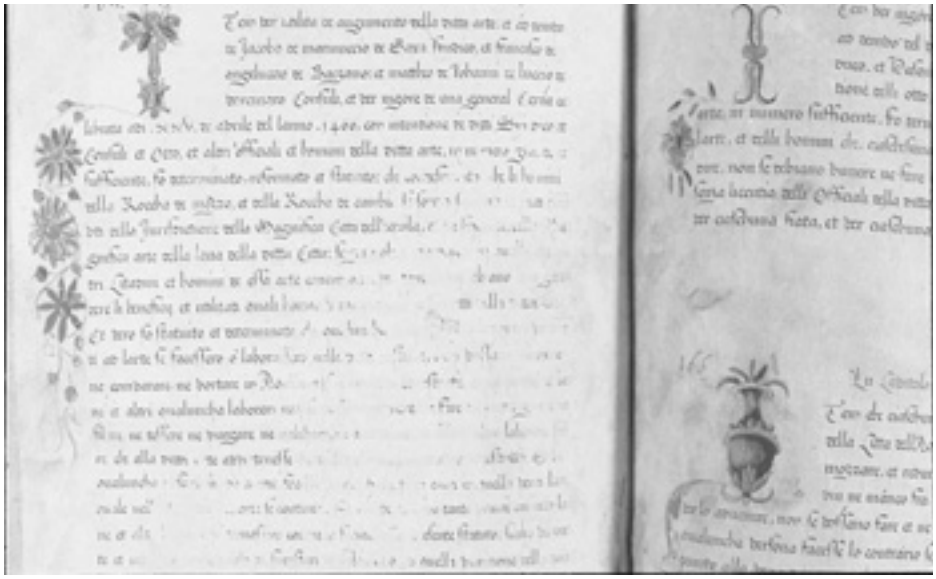
R. TALBOT-F. FLIEDER-C. LAROQUE, *Etude sue les méthodes de fixation des tracés pulvéru-*

lents, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 6ème rèunion triennale*, Ottawa 1981.
Etude experimentale sur les fixatifs des tracés pulvérulents, *Comité pour la conservation de l'ICOM, 6ème rèunion triennale*, Ottawa 1981.
ANON, *Klucel-Hydroxypropylcellulose - Chemical and Physical Properties*, Wilmington, USA, Hercules Inc., 1981.
J. HOFENK-DE GRAAF, *Hydroxypropyl Cellulose: a multipurpose conservation material*, ICOM Committee for Conservation, 6th triennal meeting, Ottawa 1981.
L.RESIDORI-M.BORTOLANI-P. RONCI, *Indagine comparata sulle caratteristiche del Calaton, del Paraloid e del PVA come agenti di rinforzo dei materiali cartacei*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 38, 1982-83, pp. 103-120.
H.D. BURGESS-C.L. CHARETTE, *The use of fixatives to protect fugitive colourants during conservation treatments*, Baltimora, Maryland, The American Institute, for Conservation of Historic and Artistic Works, 11th annual meeting, 1983, pp. 129-139.
P. CRISOSTOMI-M. PLOSSI ZAPPALÀ, *Alcune applicazioni nelle tecniche di restauro di polimeri sineteici puri*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", Quaderni, 1 (1983), pp. 59-75.
G.A. BERGER-H.I. ZELIGER, *The procedure of developing an adhesive for paintings: the importance of valid tests*, in *Atti del convegno Adhesives and consolidants,* 2-8 settembre 1984, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 13-17.
S. BRADLEY, *Essais de resistance des colles et des materiaux de renforcement pour la conservation*, in *Adhesifs et Consolidants*, X Congresso Internazionale, Parigi, 2-7 settembre 1984, pp. 18-22.
M. MATTEINI, *Le problematiche generali per il consolidamento e l'adesione nel restauro di pitture su supporti diversi*, in "Quaderni di Skill", n. 7, 1988, pp. 20-31.
M. PLOSSI ZAPPALÀ, *Adesivi per il restauro librario e d'archivio. Effetto su carta*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 43, 1989, pp. 79-96.
P. RAVINES-N. INDICTOR-D. M. EVETTS, *Methylcellulose as an impregnating agent for use in paper conservation*, in "Restaurator", vol. 10, n. 1, 1989, pp. 32-46.
M. BICCHIERI, *Alcool polivinilico a basso peso melocolare nel restauro delle carte antiche*, in "Kermes", n. 9, 1990, pp. 11-13.
S. KINDI-K. BROWN, *An Investigation of Several Fixatives for Pastel Works"*, Canada, Ontario, Queen's University, Kingston, 1990.
R.L. FELLER-M. WILT, *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation – Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, 1990.
E. KLEIN, *The consolidation of matte paint film*; Canada, Ontario, Queen's University, Kingston, 1991.
C. CHIRICI, *Il restauro delle opere pittoriche*, in "Kermes", n. 13, 1992, pp. 45-48.
E.F. HANSEN-S.N. LEE-H. SOBEL, *The effects of relative humidity for the display and storage of parchment*, in JAIC 31, 1992, pp. 325-342.
C. BAKER, *The role viscosity grade plays when choosing methylcellulose as a sizing agent*,

Atti del *Third International Institute of Paper Conservation Conference, Manchester*, 1-4 aprile 1992, Sheila Fairbrass, 1992, pp. 219-221.
B. LIEBARD, *Conservation d'une collection d'un millier d'éventails au musée Carnavalet*, ICOM Committee for Conservation, 10th triennal meeting, Washington 22-27 agosto 1993, pp. 450-456.
M. BICCHIERI-P. BRUSA-G. PASQUARIELLO, *Il restauro delle carte da disegno traslucide*, in "Kermes", 1993, pp. 21-29.
A. ONESTI, *Klucel G,* in "CabNewsletter", n. 7, 1993, pp. 10-13.
G.A. BERGER, *Interaction between canvas and paint film in response at environmental changes*, in "Studies in Conservation", n. 39, 1994, pp. 73-86.
L. MONTALBANO-M. PICCOLO, *Un album di disegni della Biblioteca degli intronati di Siena: tra conservazione e collezionismo*, in OPD restauro, n. 6, 1994 pp. 88-92.
J. STRNADOVA-M. DUROVIC, *The Cellulose Ethers in Paper Conservation*, in "Restaurator", vol. 15, n. 4, 1994, pp. 220-241.
D. ETHERINGTON, *Japanese paper hinge repair: for loose boards on leather books*, in "Abbey Newsletter", vol. 19, n. 3, 1995, pp.48-49.
C. ALLINGTON, *A cellulose consolidant for cellulosics*, in atti del meeting *Starch and other carbohydrate adhesives for use in textile conservation*, Londra, 2 Novembre 1994, Zenzie, 1995, pp. 6-8.
Problemi espositivi dei codici miniati, in "Kermes", n. 27, 1996, pp. 28-41.
M.G. ALTIBRANDI-M. C. SCLOCCHI, *Preservation of miniature painting: microbiological research on a few adhesives*, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice 1996, pp. 227-233.
Investigation of Some Polymers for the Protection of Paint Films, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice 1996, pp. 563-581.
F. PEREGO, *Les colles pour la restauration et la reliure*, in *Art & métiers du livre*, n. 197, 1996, pp. 24-29.
Experimental Testing of Different Kind of Fixatives Used for the Consolidation of Painted Parchment, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice 1996, pp. 535-543.
H. BANSA, *Some Investigations on the Problem of the Adhesion of Paint Layer on Parchment*, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice 1996, pp. 545-562.
M. BICCHIERI-B. MUCCI, *Hydroxypropyl Cellulose and Polyvinyl Alcohol on Paper as Fixatives for Pigments and Dyes*, in "Restaurator", vol. 17, n. 4, 1996, pp. 238-251.
A.F. MAHEUX-W. Mc WILLIAMS, *L'uso del nebulizzatore a ultrasuoni per il consolidamento dei pigmenti sfaldati sulle opere d'arte su carta*, in "CabNewsletter", n. 4, 1996, pp. 2-6.
M.S. STORACE, *Giornata di studio sugli adesivi*, in "CabNewsletter", n. 3, 1997, pp. 2-10.
K. GILL-F. BOERSMA, *Solvent reactivation of hydroxypropyl cellulose (Klucel G) in textile conservation: recent development*, in "The Conservator", n. 21, 1997, pp. 12-20.



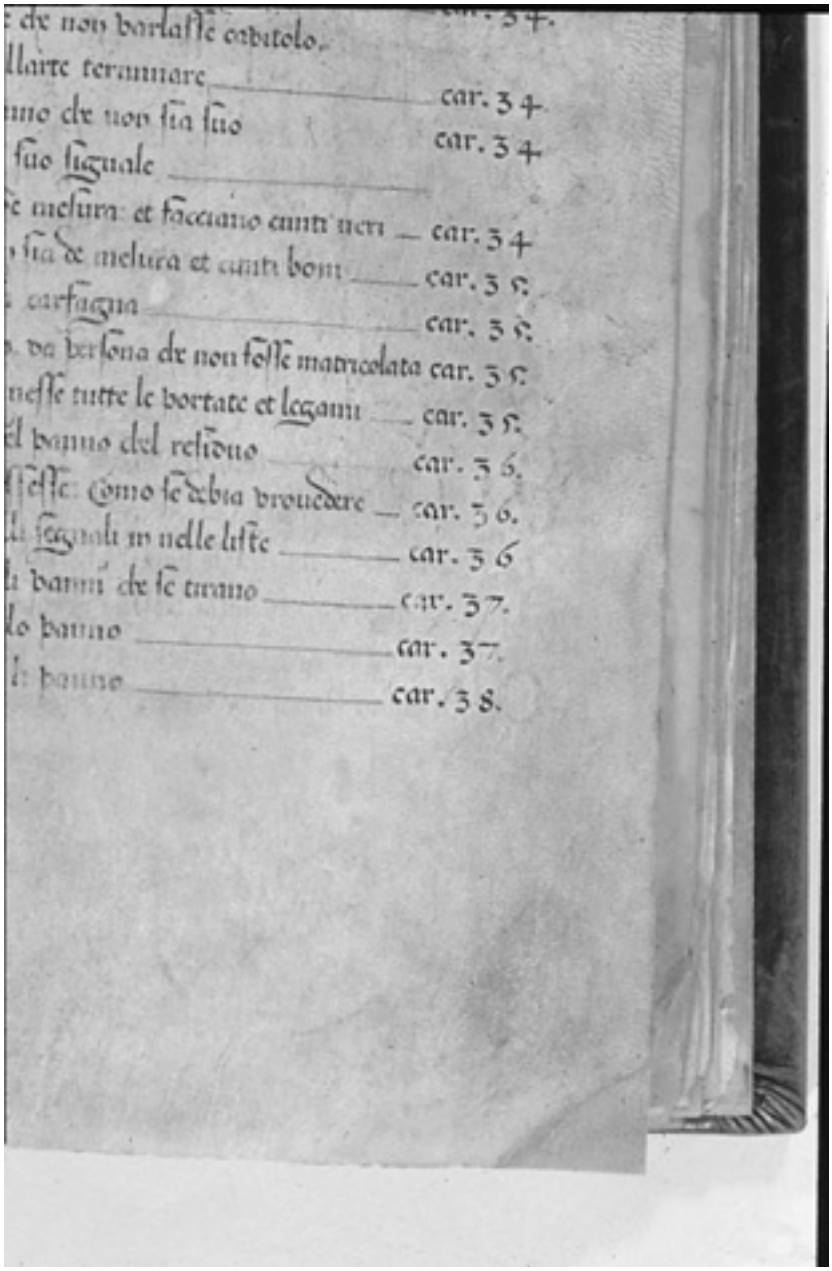
1. Foglio flesso di un volume in pergamena (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero).



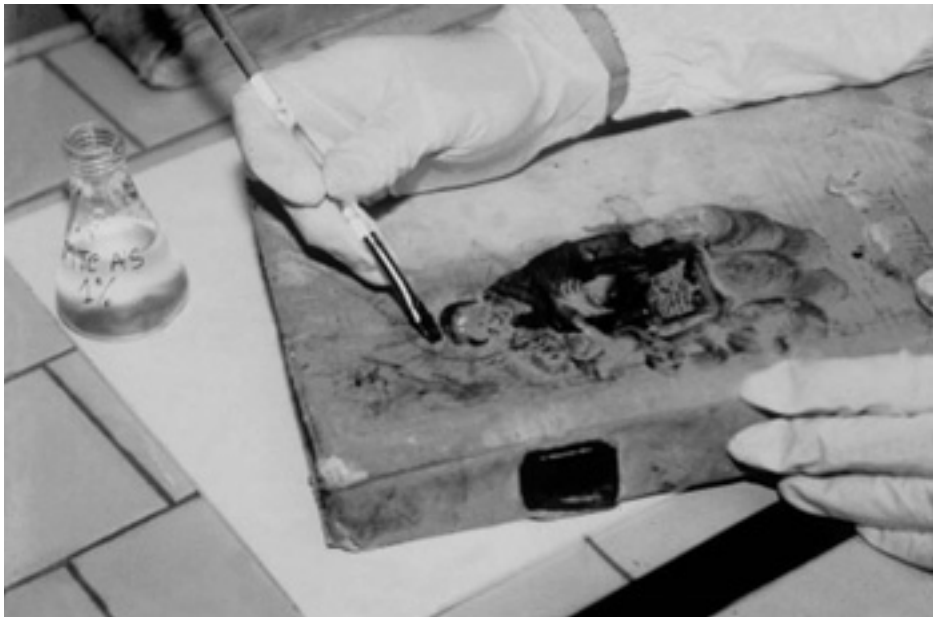
2. Distacco della pellicola pittorica nella zona di flessione (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero).



3. Danni ai margini prodotti da consultazioni frequenti (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero).

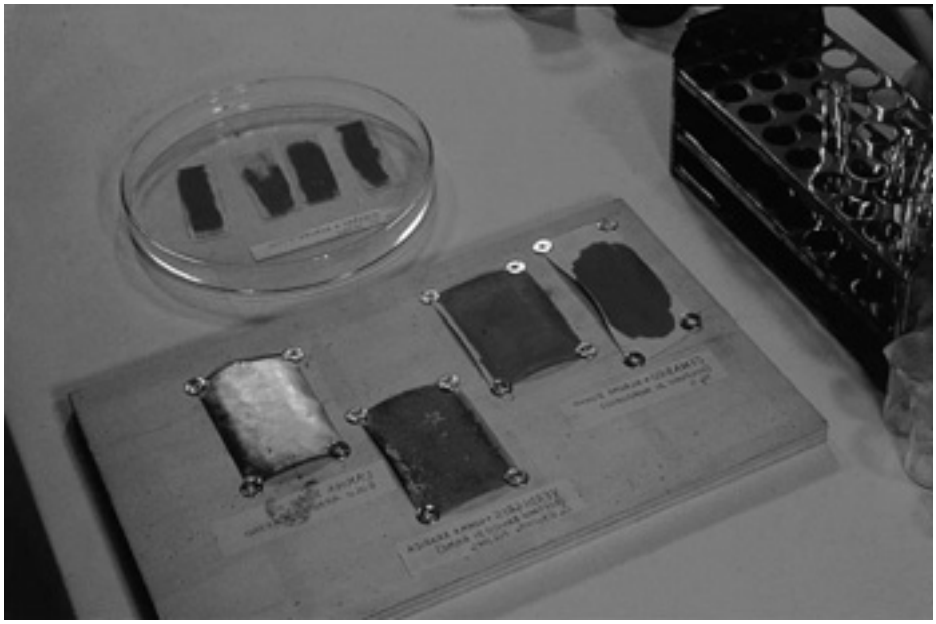


4. Bordo restaurato per frequente consultazione (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero).





5-6. Intervento di fissaggio su pellicola pittorica (foto di C. Fiorentini).



7. Campioni di pellicola pittorica preparati artificialmente per prove sperimentali sugli adesivi (foto di M. Castellani).

Il deterioramento dei materiali fotografici: aspetti chimico-fisici

La stabilità nel tempo delle fotografie dipende da numerosi fattori, alcuni interni, altri esterni. Quelli interni dipendono dai materiali costitutivi: supporto, emulsione fotografica, colori e coloranti. Possono, però, essere considerati fattori interni anche i residui del trattamento chimico per lo sviluppo ed il fissaggio dell'immagine. I più comuni fattori esterni che influiscono sul tempo di vita delle fotografie (cosìcome del resto avviene anche per altri materiali di archivio) sono spesso i danni prodotti dall'incuria e dalla manipolazione, a volte (ma con un impatto quasi devastante) le cause accidentali dovute ad eventi eccezionali (inondazioni, terremoti, incendi), altre volte ancora le condizioni inidonee di conservazione (temperatura, umidità relativa, illuminazione, qualità dell'aria, involucri, contenitori e montature).

Fattori interni

Instabilità dei supporti

I supporti utilizzati sono molteplici: metallo, vetro, carta, plastiche ed una grande varietà di altri materiali quali ad esempio tessuti, legno e ceramiche. Sono presi qui in considerazione soltanto i supporti più diffusi negli archivi fotografici.

La stabilità dei metalli dipende essenzialmente dalla resistenza alla corrosione. Alcune generalità sulla corrosione dei metalli sono riportate in nota [1].

Il rame è il supporto utilizzato per produrre dagherrotipi. Come si è già visto, il rame ha una certa resistenza alla corrosione, anche se in presenza di umidità si forma un film di ossido rameoso che si trasforma in una patina protettiva.

D'altra parte, nel caso specifico, il rame non è direttamente esposto all'aria, all'acqua ed alle sostanze ossidanti o ad altri contaminanti chimici perché ricoperto in superficie da un film di argento (deposito elettrolitico): è pertanto la superficie argentata quella realmente esposta, superficie che in presenza anidride solforosa o di idrogeno solforato forma solfuro e ossido d'argento. Il

---

[1] Per dare una definizione della corrosione si può fare riferimento a quanto sinteticamente esposto da Thomas N. Hendrickson (*Materials of Construction for Photographic Processing Equipment*, in SPSE Handbook of Photographic Science and Engeneering, Woodlief Thomas, Jr., Editor, N.Y., John Wiley & Sons, 1973, pp. 667-715): la corrosione è la distruzione elettrochimica dei metalli dei

rame, però, può essere soggetto a ossidazione in presenza di difetti del film d'argento provocati da graffi e abrasioni.

Il ferro è il supporto tipico dei ferrotipi. È noto che questo elemento si ossida facilmente all'aria in presenza di umidità e che il film di ossido si stacca dalla superficie esponendo cosìall'atmosfera ossidante lo strato sottostante provocandone la corrosione. Nei ferrotipi il processo può avere inizio anche dal lato dell'immagine se l'emulsione e la vernice ad essa sottostante sono state anche solo in parte fisicamente rimosse per accidentali danni meccanici.

Il vetro è una sostanza metastabile che subisce un naturale processo di degradazione (devetrificazione) con conseguente cristallizzazione, infragilimento e opacizzazione.

Della stabilità della carta si tratta in un altro articolo in questo stesso volume e ad esso si rimanda pertanto anche per gli aspetti che riguardano i processi degradazione.

Le materie plastiche sono state impiegate come supporti per produrre pellicole piane o in rullo. La più antica materia plastica è la celluloide; si tratta di un prodotto artificiale (estere inorganico della cellulosa) che si decompone con sviluppo di gas (ossidi di azoto, monossido di carbonio e acido cianidrico) così che il film diventa fragile e vischioso e l'immagine d'argento sbiadisce. Se il

---

materiali metallici a causa delle loro reazioni con l'ambiente.

Più in generale, la corrosione dei metalli è dovuta all'azione chimica o elettrochimica. Anche l'azione chimica, in molti casi, può essere interpretata da un punto di vista elettrochimico, quando è accompagnata da trasferimento di elettroni. Tuttavia, ci si riferisce esplicitamente ad un attacco elettrochimico quando sono distinguibili aree anodiche e catodiche separate, il che significa che la corrosione è accompagnata da correnti elettriche che fluiscono per distanze apprezzabili attraverso il metallo. La corrosione elettrochimica, quindi, è un cambiamento chimico distruttivo al quale è associato un flusso di corrente elettrica; affinché esso avvenga è necessario un circuito elettrico completo: un anodo, un catodo, un elettrolita ed un conduttore di corrente. All'anodo ha luogo un processo di ossidazione, cioè la corrosione del metallo: il metallo passa in soluzione (elettrolita) sotto forma di ione carico posifivamente. Si tratta pertanto di una semireazione schematizzabile come Me_1 $Me_1^{n+} + ne^-$. Al catodo ha invece luogo un processo di riduzione: $Me_2^{n+} + ne^- \rightarrow Me_2$. L'elettrolita contiene gli ioni che trasportano la corrente al catodo. Il conduttore metallico chiude il circuito collegando gli elettrodi (anodo e catodo) e consente cosìil passaggio di elettroni.

Quando la corrente è applicata dall'esterno, il catodo rappresenta il polo negativo (l'anodo quello positivo); quando invece la corrente non è applicata dall'esterno, affinché i processi di ossidazione e di riduzione abbiano luogo, è necessario che tra gli elettrodi esista una differenza di potenziale (in questo caso, nel caso cioè di una pila elettrochimica, l'anodo è il polo negativo ed il catodo il polo positivo). La corrosione dei metalli (cioè la loro ossidazione) è spesso dovuta all'inquinamento atmosferico che ne favorisce l'attacco chimico, oppure da correnti elettriche vaganti che danno luogo ad elettrolisi. Tuttavia, i fattori forse più importanti di corrosione sono l'ossigeno, l'acqua o il vapor d'acqua adsorbito e condensato sul metallo (l'acqua è necessaria affinché l'ossigeno possa manifestare le proprietà ossidanti e corrosive nei confronti dei metalli).

calore di decomposizione non viene dissipato la temperatura può raggiungere il punto di autocombustione; a causa dell'elevato contenuto di ossigeno la combustione si autosostiene. In genere il processo di degradazione procede nel tempo ed è attivato dalla temperatura, dall'umidità e dall'impossibilità di fuoriuscita del calore generato. Poiché cosìinstabile, la celluloide è stata ben presto sostituita dall'acetato di cellulosa.

L'acetato è stato a lungo impiegato anche come film di sicurezza, però, A. R. Calmes [2] riferisce sulle scadenti proprietà meccaniche, sulla bassa stabilità dimensionale e chimica del diacetato. Il triacetato, commercializzato successivamente, è un po' più stabile, ma poiché nella pratica e in relazione al tempo di vita utile non si può prescindere dalle proprietà meccaniche del film per alcune applicazioni (il microfilm, ad esempio) il triacetato, peraltro ancora in uso nel campo fotografico, è stato a sua volta sostituito dal poliestere per la più alta stabilità dimensionale e le migliori proprietà meccaniche.

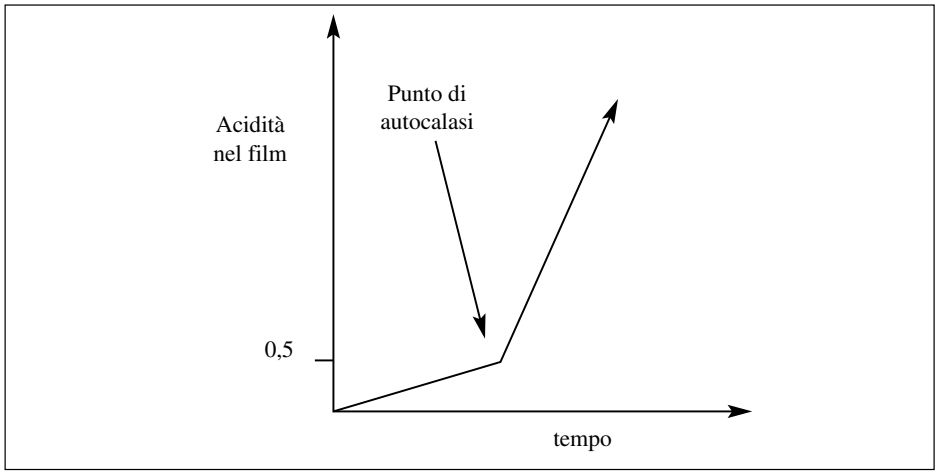
Il processo di degrado degli acetati [3] è noto come sindrome dell'aceto e si manifesta con la comparsa di acidità, odore di aceto, restringimento, infragilimento, depositi cristallini o bolle, ammorbidimento dell'emulsione, sbiadimento dei colori. Il livello di acidità nel film (fig. 1) è un indice della velocità di degradazione (il livello di acidità è espresso in ml di NaOH 0,1M per grammo di film). Dalla fonte citata nella nota di cui sopra si può estrarre quanto segue:

- nel processo di deacetilazione (distacco dalla catena polimerica di gruppi acetilici) si forma come sottoprodotto, in presenza di acqua, acido acetico;
- l'acido acetico agisce da catalizzatore accelerando il processo di deacetilazione del polimero;
- la degradazione procede prima lentamente (periodo di induzione), poi rapidamente (dopo il punto di autocatalisi);
- la degradazione del film ha effetto contaminante;
- essendo la deacetilazione e la scissione delle catene polimeriche reazioni idrolitiche, la temperatura e l'umidità influenzano la stabilità del film;
- il controllo appropriato dei fattori di cui sopra nell'ambiente di conservazione ha effetti positivi sulla stabilità;
- i benefici derivanti da basse temperature e bassi valori di umidità relativa sono sinergici;

---

[2] A.R. CALMES, *Relative Longevity of Various Archival Recording Media*, in *Proceedings of International Symposium: Conservation in Archives (Ottawa, Canada, May 10-12, 1988),* Paris, International Council on Archives, 1989, pp. 207-221.

[3] J.-L. BIGOURDAN, *Preservation of Acetate Base Motion-Picture Film: From Stability Studies to Film Preservation in Practice*, in *The Vinegar Syndrome – Prevention, remedies and use of new technologies – An Handbook*, edited by the Gamma Group



1. Sindrome dell'aceto e velocità di degradazione del film

- il maggiore beneficio deriva dalle basse temperature.

Il poliestere è più stabile dal punto di vista chimico; anche per questa ragione esso ha gradualmente sostituito l'acetato come supporto per microfilm di sicurezza nel corso degli anni '80. Su questo materiale sono stati fatti numerosi studi di previsione del tempo di vita basati su invecchiamenti accelerati e l'applicazione dell'equazione di Arrhenius [4]:

$$k = s \ \ exp\ (-E_a/RT)$$

(*k* costante di velocità di reazione, E_a energia di attivazione, *R* costante dei gas, *T* temperatura assoluta, *s* fattore di frequenza)

$$log\ k = -E_a/2{,}303\ RT \ \text{(meno una costante)}$$

E_a può essere determinata riportando in grafico *log k* contro *1/T*

Per il confronto delle costanti di velocità a due temperature si usa l'equazione nella forma:

$$log\ k_2/k_1 = (E_a/2{,}303)\ (T_2\text{-}T_1/T_2\ T_1)$$

Come riportato da L. E. Smith e B.J. Bauer [5] la via di degradazione più impor-

---

[4] B. L. Browning, *Analysis of Paper*, N.Y., Marcel Dekker, 1977, pp. 319-322.

[5] L. E. Smith-B. J. Bauer, *Properties of PET Films*, in *Proceedings of International Symposium: Conservation in Archives (Ottawa, Canada, May 10-12, 1988),* Paris International Council on Archives, 1989, pp. 103-115.

tante del PET a temperatura ambiente è l'idrolisi, mentre sono trascurabili la degradazione termica e l'esposizione alle radiazioni UV.

L'idrolisi è accelerata dalla temperatura, dall'umidità, da acidi o basi e da tracce di altri catalizzatori. C'è un effetto di autoaccelerazione perché l'idrolisi genera acidi carbossilici che possono catalizzare ulteriormente l'idrolisi stessa. Sembra che meno di una scissione per catena degradi il film in modo sensibile. Il tempo di vita utile del PET in condizioni idonee di conservazione è comunque stimato in qualche centinaio di anni [6].

Instabilità dei leganti

Il collodio è meno instabile dei film di nitrato di cellulosa; non è di per se una materia plastica molto flessibile e pertanto può risultare relativamente rigida e fragile sia a causa di una quantità di plastificante già all'origine insufficiente, sia per una sua graduale perdita nel tempo. L'infragilimento e lo stress possono provocare fratture, generalmente meno larghe di quelle che si possono riscontrare sulle albumine. Inoltre, il collodio può rigonfiare per l'umidità; in ogni caso, però, molto meno dell'albumina e della gelatina.

L'albumina, nel tempo, tende ad ingiallire: a quanto sembra alcuni costituenti possono reagire con altri formando delle sostanze gialle. L'intensità dell'ingiallimento dipende dall'umidità e può essere provocato anche dall'esposizione prolungata alla luce (deterioramento fotochimico). Si è riscontrato, infine, che nel tempo l'albumina può diventare fluorescente. Diversamente dalla gelatina, l'albumina non forma un gel reversibile ed è resa, inoltre, insolubile in acqua dalla soluzione di sensibilizzazione. Queste proprietà, a priori confortanti rispetto alla resistenza che il legante può manifestare nei confronti dell'acqua e dell'umidità eccessiva, possono tuttavia mutare nel tempo a causa dell'invecchiamento così che possono risultare evidenti fenomeni di ammorbidimento e rigonfiamento in ambienti umidi. Ambienti eccessivamente secchi, invece, possono provocare infragilimento, contrazione e formazione di fessure.

La gelatina può diventare fragile, oppure ammorbidirsi con una grande tendenza al rigonfiamento in presenza di umidità o acqua, in cui può risultare solu-

---

[6] Le conclusioni derivano da esperimenti di invecchiamento accelerato e dalla misura delle variazioni nel tempo del peso molecolare medio numerale Mn mediante cromatografia di permeazione su gel GPC, della concentrazione dei gruppi –OH e –COOH che si formano con l'idrolisi (spettroscopia FTIR, titolazione), della resistenza alla trazione, dell'allungamento alla rottura, della friabilità.

bile a seguito di processi di idrolisi. Il contatto prolungato con superfici lisce ne può modificare permanentemente le caratteristiche di superficie.

Instabilità dei coloranti

I colori ed i coloranti in genere subiscono processi di sbiadimento per azione della luce e di variazione della cromaticità per variazioni del pH. In particolare [7] i film a colori sbiadiscono per esposizione alla luce, ma il fenomeno si manifesta anche al buio a causa dell'instabilità chimica. La velocità di decolorazione è spesso diversa per i diversi coloranti, per i diversi tipi di film e processi [8].

Residui chimici

Il trattamento dei materiali fotografici a sviluppo comporta l'impiego di prodotti chimici rimossi al termine del trattamento stesso. Tuttavia, possono rimanere nella fotografia residui a causa dell'inefficacia del fissaggio o del lavaggio. I residui di tiosolfato [9] e dei suoi complessi con l'argento si decompongono nel tempo

$$S_2O_3^{=} + H_2O \rightarrow S^{2=} + H_2SO_4$$

formando solfuro d'argento [10] Ag_2S

All'ingiallimento può seguire lo sbiadimento dell'immagine dovuto a successivi fenomeni di ossidazione.

La quantità dei residui chimici dipende soprattutto dal supporto: la carta trattiene molto di più i prodotti rispetto al vetro o alle materie plastiche, la carta "baritata" di più rispetto a quella plastificata.

I cristalli degli alogenuri di argento non rimossi provocano l'ingiallimento dell'immagine per azione della luce:

$$2AgX + h\nu \rightarrow 2Ag^{\circ} + X_2$$

---

[7] Per quanto riguarda i colori utilizzati per dipingere manualmente le fotografie si rimanda a testi specifici.

[8] A.R. CALMES, *Relative Longevity of Various…* citata.

[9] L. RESIDORI-L. BOTTI-P. RONCI, *Determinazione del tiosolfato residuo sulle pellicole fotografiche: confronto tra il metodo iodio-amilosio e blu di metilen*e, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», XXXIX, pp. 152-163.

[10] $2Ag + S^{2-} \rightarrow Ag_2S + 2e^-$ potenziale elettrochimico standard (volts) -0,7051
$O_2 + 4H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2H_2O$ " +1,229
$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$

Fattori esterni

L'incuria nell'uso, molte cause accidentali ed eventi eccezionali (allagamenti, inondazioni, incendi, terremoti) sono fattori esterni di danno molto importanti. Pur essendo i danni prodotti in molti casi riconducibili a cause o effetti di natura meccanica, fisica e chimica, pur implicando il recupero operazioni di pulizia, consolidamento e restauro in cui gli aspetti chimici e fisici richiedono una particolare attenzione, non si ritiene opportuno qui approfondire tali argomenti, più propriamente riconducibili ai temi della sicurezza dei depositi di archivio, della prevenzione, della gestione dei rischi, restauro delle fotografie. Di seguito saranno, pertanto, presi in considerazione, soltanto i fattori e gli aspetti più strettamente attinenti alla chimica e alla fisica dei materiali.

Umidità, temperatura, variazioni termoigrometriche

La temperatura non è di per se un fattore particolarmente critico nel deterioramento dei materiali fotografici in genere; tuttavia, la temperatura va tenuta sotto attento controllo in alcuni casi particolari (collodio, celluloide, acetato di cellulosa). Inoltre, bisogna tenere presente che l'umidità relativa [11]

$$U_{rel} = (U/U_{sat})\ 100$$

dipende dalla temperatura: per una determinata umidità assoluta U in un ambiente chiuso in cui non si ha acqua libera l'umidità relativa U_{re} e varia in funzione della temperatura perché con essa varia l'umidità di saturazione $U_{sat.}$ Diminuendo la temperatura dell'aria nell'ambiente, U_{rel} aumenta e, quando la temperatura è tale che $U=U_{sat}$, allora $U_{rel}=100\%$. Questa temperatura è il "punto di rugiada"; se diminuisce ulteriormente si ha condensazione. Per fare un esempio, la condensazione dell'acqua è probabilmente all'origine della perdita di parte o gran parte dell'immagine per solubilizzazione della gelatina dell'emulsione di una serie di diapositive in bianco e nero del tipo di quella in fig. 29, tutte composte da due vetri quasi a contatto: l'emulsione è all'interno sulla superficie di uno dei due, un nastro adesivo nero forma una cornice e contemporaneamente uno spessore che impedisce il contatto completo tra i due vetri, un altro li unisce.

Valori non idonei di umidità relativa e di temperatura nell'ambiente di conservazione influiscono sulla stabilità dell'immagine, dei leganti e degli adesivi.

---

[11] E. GRANDIS, *Enciclopedia della stampa-Aggiornamento n. 14- Prove sulla carta*, 1973 pp. 25-29.

Umidità relative elevate possono causare variazioni dimensionali e vetrificazione della gelatina se a contatto con superfici lisce.

Ambienti secchi provocano arricciamento e infragilimento delle pellicole e delle carte, l'arricciamento dei cartoni di montatura, il restringimento dell'acetato di cellulosa, la contrazione della gelatina.

Le variazioni termoigometriche sottopongono le fotografie a sforzi meccanici (contrazioni e dilatazioni), la diversità delle variazioni dimensionali del supporto e dell'emulsione sono causa frequente di danni.

Si verificano anche fenomeni di spellatura, scagliatura e frattura dell'emulsione e di adesione emulsione-emulsione o emulsione-supporto tra fotografie a contatto.

Luce

La luce può provocare l'annerimento dei composti d'argento residui, l'ingiallimento e l'infragilimento della gelatina, l'ingiallimento delle carte di più scadente qualità, la degradazione e l'ingiallimento della celluloide, lo sbiadimento dei coloranti.

Buste, contenitori e montature

Buste, contenitori e montature prodotti con criteri e materiali non corrispondenti alle raccomandazioni delle attuali norme in materia [12] o impropriamente utilizzati possono risultare scarsamente protettivi o dannosi. Sono considerati materiali inidonei per la conservazione delle fotografie [13] (perché contengono o possono sviluppare sostanze pericolose) il legno, il compensato, il truciolato, il cartone di fibra compresso, il cartone grigio, il cartone di paglia, carta pergamina vegetale e carte impregnate con trasparentizzanti, le plastiche a base di cloruri, nitrati e formaldeide, le lacche, gli smalti, i materiali contenenti plastificanti, i metalli non resistenti alla ruggine, le colle vegetali e animali, i mastici, la gommalaca, i nastri adesivi. Superfici liscie a contatto diretto con l'emulsione possono provocarne la lucidatura, soprattutto se l'umidità relativa è alta.

---

[12] ISO/DIS 18902:1999

[13] L. RESIDORI, *Le fotografie in bianco e nero*, in Centro di fotoriproduzione, legatoria e restauro degli Archivi di Stato, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*, Roma, UCBA, 1989, pp. 150-170 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).

Inquinanti e contaminanti chimici

Il rischio connesso all'azione di inquinanti atmosferici di natura chimica anche all'interno dei depositi di archivio è ormai un fatto accertato, almeno per quanto riguarda i materiali cartacei [14] e, quindi, in generale anche i supporti in carta delle fotografie e degli eventuali cartoncini di montatura. È peraltro da tempo nota l'azione sull'immagine di argento dei solfuri e dell'idrogeno solforato [15], dell'anidride solforosa, dell'ammoniaca, degli ossidi di azoto, dei fumi acidi, dell'aldeide formica, dell'ozono e dei perossidi [16]. All'azione di questi ultimi sono connessi processi di ossidazione/riduzione che si verificano sulle minute particelle di argento presenti nell'emulsione, in particolare quando la "grana" è molto fine come nel caso delle pellicole microfilm [17]. I risultati di un recente studio [18] hanno inoltre messo in evidenza che le gelatine fotografiche si degradano per esposizione a SO_2 e NO_2 con una modificazione della ripartizione degli amminoacidi, idrolisi delle macromolecole e conseguente maggiore possibilità di solubilizzazione a lungo termine della gelatina con conseguente perdita dell'immagine. Al rischio dovuto agli inquinanti atmosferici si aggiunge quello dei contaminanti rilasciati, come si è visto a proposito dei fattori interni e di alcune reazioni di autocatalisi, dai materiali fotografici stessi come conseguenza della loro instabilità intrinseca, oppure da involucri, contenitori, scaffalature e vernici.

---

[14] J.B.A. HAVERMANS, *Environmental Influences on the Deterioration of Paper*, Rotterdam, Barjester, Meeuwes & Co, 1995;

Influences of SO_2 and NO_x on the Accelerated Chemical Deterioration of Paper, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials*, Erice, April 22nd-29th, 1996, vol III Palermo, G.B. Palumbo, 1999, pp. 743-762;

M. DE FEBER-J.B.A. HAVERMANS-E. CORNELISSEN, *The Positive Effects of Air Purification in the Dutch State Archives*, in «Restaurator», 19, 1998, pp. 212-223;

The Effect of Air Pollution on Paper Stability, in «Restaurator», 20, 1999, pp. 22-29;

A. JOHANSON-P. KOLSETH-O. LINDWIST, *Uptake of Air Pollulants by Paper*, in «Restaurator», 21, 2000, pp. 117-137;

L. RESIDORI, *Impatto dell'inquinamento ambientale di origine chimica sulla documentazione conservata in istituti archivistici olandesi*, in «Rassegna degli Archivi di Stato», LX (2000), n.1, pp.118-137.

[15] $2Ag + H_2S \rightarrow Ag_2S + 2H^+ + 2e^-$ potenziale elettrochimico standard (volts) -0,0366

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ " +1,229

$4Ag + H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$

[16] ISO 18911.

[17] A.R. CALMES, *Relative Longevity of Various…* citata.

C.S. MC CAMY-C.I. POPE, *Redox Blemishes-their Cause and Prevention*, in «J. Microgr.», faac. 3, 4, pp. 165-170.

[18] THI-PHUONG NGUYEN-B. LAVÉDRINE -F. FLIEDER, *Effects de la pollution atmosphérique sur la dégradation de la gélatine photographique*, in *ICOM 12th triennial Meeting Lyon-29 August-3 September* 1999, Preprints, vol. II, 1999, London, James & James, pp. 567-571.

SINTESI DEI PROCESSI DI DEGRADAZIONE [19]	
Dagherrotipi	La sporcizia sembra essere una delle più frequenti cause di degrado dell'immagine, almeno nella sua apparenza (opacità, perdita di dettagli), anche quando si trova soltanto sul vetro protettivo, esagerando così l'effetto di qualunque altro problema esista sulla superficie dell'immagine stessa. La pulizia del vetro rimedia facilmente all'inconveniente. Danni più propriamente tali derivano da attacchi chimici di origine esterna (inquinanti, umidità), degrado fisica della struttura della placca e da quello dovuto alla manipolazione. Questo a parte, alterazioni possono essere dovute alla preparazione difettosa della lamina d'argento che si può così staccare lasciando apparire i prodotti verdi dell'ossidazione del supporto di rame. Si può verificare la degradazione di alcuni vetri usati nella montatura : i derivati sodici o potassici in presenza di umidità essudano provocando alterazioni locali sull'immagine. La superficie d'argento si può alterare per formazione di solfuri e ossidi a partire dai margini. La protezione con oro è un efficace protettivo.
Ambrotipi	Quando il fondo nero (tessuto, carta , lacca) è deteriorato, l'immagine appare come se fosse anch'essa danneggiata. A parte questo, i danni più di frequente osservati sugli ambrotipi sono il distacco del collodio dal supporto e l'ossidazione delle particelle d'argento in superficie in assenza dello strato protettivo (vernice).
Tintotipi	Anche in questo caso è frequente il distacco dell'immagine dal supporto, distacco favorito dall'umidità, dall'ossidazione e dalla corrosione del ferro.
Carte salate	Tralasciando qui i processi di degradazione del supporto di carta [20], il fenomeno più evidente di degradazione delle carte salate ad anne-

[19] B. LAVEDRINE, *La Conservation des Photographies*, Press du CNRS 1990; J. M. REILLY, *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*, U.S.A, Kodak Publication n. G-2S, 1986; J. M. REILLY, *Albumen & Salted Paper Book – The History and Practice of Photographic Printing 1840-1895*, N.Y., Light Impressions Corporation, 1980; M. WARE, *Mechanisms of image deterioration in early photographs – The sensitivity of WHF Talbot's halide-fixed images 1834-1844*, UK, Science Museum and National Museum of Photography, Film & Television, 1994.

[20] A quanto detto a questo proposito nell'articolo inerente all'argomento in questo volume, si può qui aggiungere che (fermo restando che la stabilità della carta dipende essenzialmente da tutti quegli elementi interni che ne determinano la "qualità" e dai fattori esterni già elencati e descritti quando in quella parte si è trattato dei materiali cellulosici) la stabilità della carta fotografica può essere condizionata anche dai residui dei prodotti chimici impiegati per lo sviluppo ed il fissaggio dell'immagine ed eventualmente anche dagli altri utilizzati per trattamenti di viraggio.

	rimento diretto è la solfurazione dell'argento dovuta a fissaggio esaurito, lavaggio insufficiente o contaminazione, facilitata dal fatto che le particelle sono più piccole di quelle del processo a sviluppo (maggiore superficie specifica). Nelle zone chiare i dettagli possono diventare meno evidenti o perdersi del tutto. Nel caso di album, l'indebolimento dell'immagine è più di frequente localizzata ai bordi. Le carte calotipiche di Talbot (sviluppo con gallo-nitrato d'argento seguito da riscaldamento alla fiamma [21]) si sono rivelate più stabili di altre stampe su carta, perché più facili da fissare [22]. Infatti, l'unico alogenuro presente è lo ioduro d'argento, piuttosto stabile alla luce in assenza di accettori di alogeno. Inoltre, le particelle con sviluppo fisico sono più grandi di quelle ad annerimento diretto, quindi più stabili e resistenti agli ossidanti.
Carte all'albumina	Uno dei danni più frequenti notati sulle stampe fotografiche all'albumina è la comparsa di macchie gialle o giallo-brune nelle zone corrispondenti alle alte luci. Questo fenomeno può essere indipendente dallo sbiadimento generale dell'immagine per cui, anche se le alte luci sono ingiallite, i mezzi toni, invece, e le ombre possono rimanere apparentemente invariate. Quando l'ingiallimento nelle alte luci è molto evidente, di solito c'è anche variazione della cromaticità (passaggio dal porpora-bruno al seppia), diminuizione della densità ottica dell'immagine e perdita di dettagli. In alcuni casi il colore può tendere al verde. Il processo sembra molto lento ed influenzato dall'umidità, dalla temperatura, dalle quantità di tiosolfato e dei complessi argento-tiosolfato residui. Si presume che il meccanismo di ingiallimento consista nella formazione di solfuro d'argento per reazione dell'argento legato all'albumina [23] con lo zolfo labile fornito dal fissaggio residuo o dall'in-

[21] Il processo, in sintesi, può essere così schematizzato: 1) preparazione del foglio di carta, 2) trattamento con una soluzione di nitrato d'argento in acido acetico, 3) asciugatura del foglio al buio, 4) immersione in soluzione di ioduro di potassio, 5) immersione in acqua e asciugatura con carta assorbente, 6) asciugatura finale alla fiamma, 7) sensibilizzazione della carta iodurata (anche a distanza di molto tempo) con la soluzione di "gallo-nitrato di argento" preparata miscelando uguali volumi di una soluzione "A" di nitrato d'argento (0,671 M) e acido acetico "forte" (1/6 del volume) e di una soluzione "B" satura di acido gallico in acqua distillata fredda, 8) foglio sensibilizzato a riposo per circa 30", 9) nuova immersione in acqua e asciugatura con carta assorbente.

[22] Per il fissaggio è sufficiente una soluzione di bromuro di potassio; il tiosolfato, peraltro poco efficace, non è necessario.

[23] Alcuni gruppi laterali nelle molecole proteiche dell'albumina hanno un'alta affinità per l'argento che, così legato, è difficilmente rimovibile con il fissaggio.

	quinamento atmosferico. Se le stampe sono state inadeguatamente fissate o lavate, al processo sopra descritto si aggiunge quello dell'ingiallimento (e conseguente sbiadimento) nelle alte luci, questa volta, però, analogo a quello che avviene nelle stampe alla gelatina ed al collodio. L'inquinamento può produrre solfurazione ed ossidazione. Severi sono anche i danni provocati dai cartoni di montatura e dagli adesivi per questi utilizzati. I cartoni sono costituiti da uno strato superiore sottile e da uno inferiore di qualità relativamente buona, laminato su un'anima contenente, invece, un'alta percentuale di lignina. I prodotti di decomposizione migrano macchiando, ingiallendo e sbiadendo l'immagine d'argento. Compaiono anche spesso macchie rossicce note come "foxing".
Lastre al collodio	Si possono verificare alterazioni chimiche del vetro. Nonostante l'instabilità intrinseca, non si notano spesso evidenti alterazioni del collodio, anche per l'effetto protettivo delle vernici. Si notano, però, a volte reticolazioni dovute ad un errata preparazione del collodio stesso. Là dove manca la vernice, l'ossidazione dell'argento avviene più facilmente. Alcune vernici cristallizzano a contatto con l'acqua.
Lastre all'albumina	Anche in questo caso si possono verificare le alterazioni chimiche del vetro e quelle proprie dell'albumina (vedi, nel testo, "leganti" e "carte all'albumina")
Lastre di vetro alla gelatina	L'emulsione si può distaccare in parte dal supporto di vetro, nel caso delle lastre più antiche anche a causa di una preparazione difettosa: L'aumento dell'umidità relativa provoca la dilatazione della gelatina, la diminuzione una contrazione: la ripetizione del ciclico porta al distacco. Anche se il vetro non trattiene molto i prodotti chimici (come invece fa la carta); danni dovuti ai residui del trattamento sono tuttavia possibili. Molto frequente è la formazione di specchi di argento, provocati principalmente dalla cattiva qualità degli involucri e dagli inquinanti atmosferici.
Carte a sviluppo emulsionate con gelatina	I danni più frequenti sono quelli dovuti ai residui dei prodotti chimici utilizzati per lo sviluppo e fissaggio, agli inquinanti, alle variazioni termoigrometriche (fratture dell'emulsione e distacco). Come in altri casi, è frequente la formazione di specchi d'argento dovuti al distacco di atomi dai filamenti e loro migrazione in superficie. Le carte plastificate si possono alterare per esposizione prolungata

	alla luce: reazioni fotochimiche sul polietilene, sviluppo di fratture. Le carte plastificate più recenti sono più stabili perché contengono antiossidanti.
Pellicole in bianco e nero	La stabilità dipende soprattutto da quella dei supporti oltreche dagli eventuali residui chimici del trattamento. In particolare, nel caso di pellicole piane di celluloide si notano spesso deformazioni del supporto e distacco dell'emulsione, in quello delle pellicole in acetato acidità, restringimento, infragilimento, depositi cristallini, bolle, ammorbidimento dell'emulsione. Sull'immagine si possono formare specchi di argento e, nel caso di emulsioni a grana molto fine (ad esempio microfilm), macchie "redox".
Fotografie a colori	Le autocromie presentano alcune delle alterazioni più comuni dei materiali fotografici: distacco dell'emulsione, sbiadimento dell'immagine, specchio d'argento. I colori hanno dimostrato di essere relativamente stabili se paragonati al comportamento di quelli di molte emulsioni a colori più recenti. Tra i danni ricollegabili alle condizioni climatiche, all'umidità e all'acqua i più frequenti sono la diffusione dei coloranti, il deterioramento dello strato di vernice che separa l'emulsione dallo strato di fecole (il colorante verde passa in soluzione e tinge le altre fecole), rammollimento ed eventuale successiva solubilizzazione della gelatina (questo processo è più frequente quando le autocromie sono costituite anche da un vetro coprente: come si è già visto nel testo a proposito dell'influenza dell'umidità, della temperatura e delle variazioni termoigrometriche, il sistema con il doppio vetro può trattenere all'interno una certa quantità d'acqua che può condensare) e reticolazione dell'ultimo strato di vernice. Nelle autocromie i grani di argento sono più "fini" di quelli delle comuni pellicole in bianco e nero: si possono cosìosservare macchie brune dovute a fenomeni di ossidoriduzione, del genere di quelle indicate a proposito delle pellicole microfilm. Nel caso di materiali moderni, la stabilità dei colori dipende dalla struttura chimica delle molecole dei coloranti, dai prodotti residui e dalle condizioni di conservazione. È bene tenere presente che i coloranti si degradano anche al buio e che il processo cromogeno produce le immagini meno stabili. Tra i film invertibili, quelli Kodachrome sono i più stabili al buio, quelli Ektachrome alla luce prolungata. I film negativi sono in genere meno stabili di quelli invertibili.

LUCIANO RESIDORI

Il deterioramento di natura biologica

Tutti i materiali presenti sulla terra, che siano o meno parte integrante di organismi viventi o non viventi, subiscono inevitabilmente un processo di degrado, o meglio, di trasformazione.

Qualsiasi sostanza organica partecipa alla vita sulla terra. È nella natura di tutte le cose subire un ciclo di trasformazione ed è impossibile impedirlo, ma è nelle nostre possibilità il prolungarne i tempi attuando tutte quelle metodiche di conservazione che ne impediscono il precoce degrado.

I nostri studi sono da sempre volti al mantenimento e quindi alla conservazione dei documenti e delle testimonianze scritte nel corso dei secoli e a noi pervenute, ma dobbiamo preoccuparci anche di far giungere questo prezioso materiale, nel miglior modo possibile, ai nostri posteri, insieme a quei documenti che, oggi, siamo noi a produrre.

Per attuare ciò che ci siamo proposti è necessario conoscere i molteplici fattori implicati nel processo di deterioramento della materia, perché è la conoscenza del problema che ci permetterà di affrontarlo e risolverlo.

Che cos'è il biodeterioramento?

Le principali sostanze di derivazione organica che occupano il nostro campo d'interesse, sono i costituenti di quei supporti che ritroviamo negli Archivi, sui quali le informazioni, le notizie, i dati, la stessa cultura del passato sono strettamente ancorati.

Il danneggiamento, biodeterioramento, del materiale può derivare da cause diverse:

da eventi eccezionali come terremoti o inondazioni, per evitare i quali si può fare ben poco se non addirittura nulla,

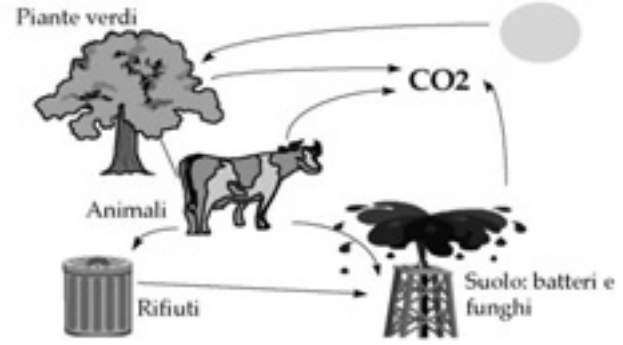
da errata manipolazione dei documenti durante la consultazione o il trasporto,

dall'opera di organismi che in un habitat a loro favorevole utilizzano i supporti principalmente come fonte alimentare.

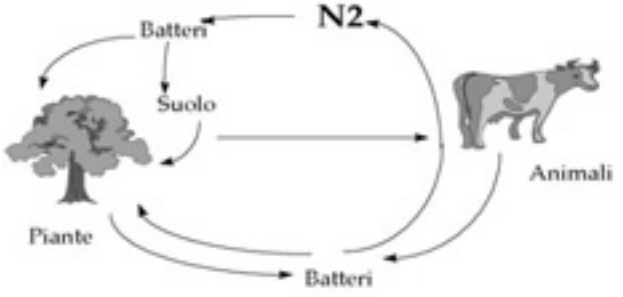
All'interno di un archivio, tutto il materiale presente può subire un processo di degrado; esaminando delle carte antiche o delle pergamene o dei tessuti deteriorati, è necessario considerare la presenza di tutti quegli elementi come pelli e cuoio, colle e inchiostri che sono parte integrante del documento stesso.

In questo contesto dobbiamo riduttivamente considerarli come composti organici derivati da molecole semplici (collagene, cellulosa ecc.) a loro volta

costituite da elementi chimici (carbonio azoto ossigeno e idrogeno) che torneranno nel corso dei secoli ad essere tali. Vedi figg. 1, 2



1. Il biodegrado: il ciclo del carbonio.

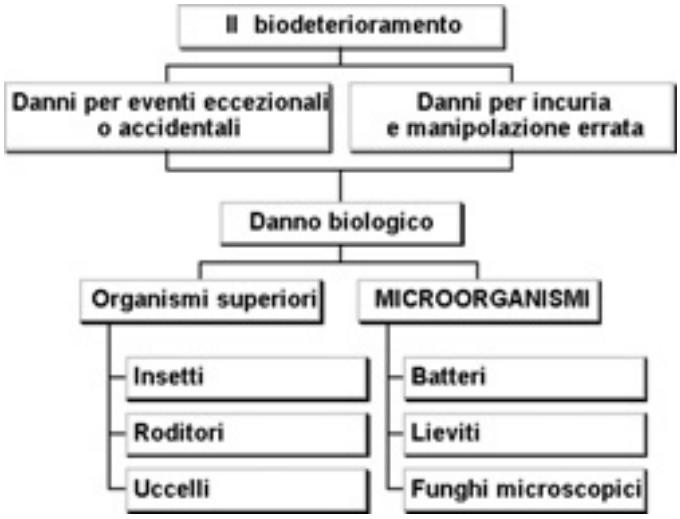


2. Il biodegrado: il ciclo dell'azoto.

Vale quindi come definizione di degrado il "processo attraverso il quale le sostanze composte tornano ai loro costituenti più semplici" e per biodegrado intendiamo lo stesso processo messo in atto da agenti biologici. Vedi fig. 3

Fra gli agenti biologici che provocano il danneggiamento del materiale, dobbiamo purtroppo annoverare l'uomo.

Non di rado, infatti, si è potuto costatare, durante sopralluoghi tecnici compiuti dal laboratorio Biologico del Centro, di come i documenti conservati in maniera non idonea e trattati senza l'attenzione e la cura dovute, si deteriorano molto più precocemente.



3. Il biodeterioramento

Spesso, durante la consultazione in sale studio, si riscontrano abitudini errate, che portano a danni irreparabili, come piegare un angolo da utilizzare come segnalibro, o scrivere appunti sui documenti, o umettare il dito indice per sfogliare le pagine ecc.

Anche durante interventi di restauro, che dovrebbero avere come fine ultimo il ripristino dell'integrità del supporto, si possono seguire procedure sbagliate che possono favorire la crescita di muffe (es. l'asciugatura non tempestiva del documento).

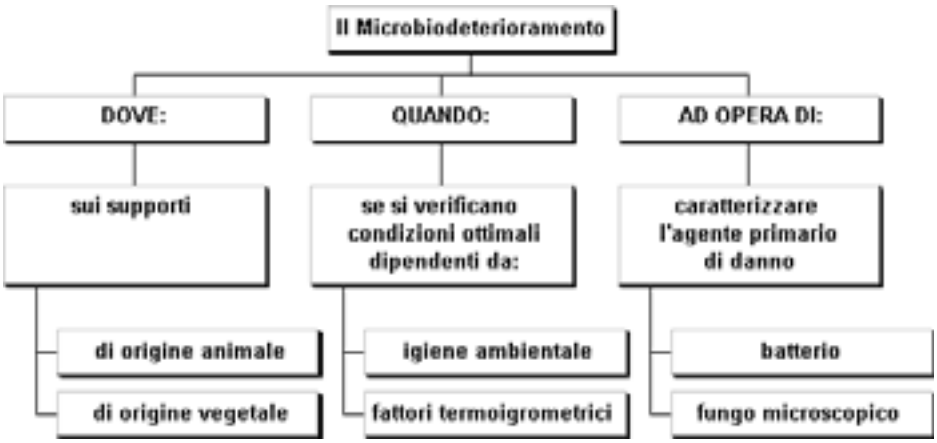
I traslochi, gli accatastamenti (anche se solo temporanei in ambienti o locali di passaggio), la manipolazione dei documenti durante interventi di spolveratura o disinfezione, se non vengono attuati con il metodo dovuto e da professionalità non esperte, possono innescare il processo di deterioramento. Questo inizialmente è di natura meccanica, (lacerazioni, strappi pieghe), ma può successivamente trasformarsi in biodegrado, dal momento che un supporto non integro è più facilmente aggredibile da agenti esterni.

Infine, anche la ricollocazione di materiale disinfestato o restaurato proveniente da scaffalature non adeguatamente ripulite, può perpetuare infestazioni entomologiche (es. insetti che avevano già depositato le loro uova prima della bonifica) e infezioni fungine (tramite spore).

MARIA GRAZIA ALTIBRANDI

I MICRORGANISMI

I microrganismi sono gli agenti biologici in grado di attuare l'opera di danneggiamento del materiale documentario che è stata definita microbiodeterioramento.



Il microbiodeterioramento

Come si attua ?

La contaminazione biologica superficiale è una condizione normale e permanente di tutto ciò che non si trova in un ambiente sterile.

L'aria non è un ambiente in cui i microrganismi possono accrescersi, ma è un veicolo di materia particolata, polveri e goccioline contenente varie specie di microrganismi in grande o in piccola quantità; possono essere trasportati per qualche metro o per molti km; alcuni muoiono in pochi secondi, altri sopravvivono per settimane o mesi.



Le fasi del microbiodeterioramento

Molti di essi costituiscono un pericolo, sia dal punto di vista della trasmissione delle malattie, sia in termini di contaminazione, nei laboratori, nelle abitazioni, negli ospedali, nelle industrie, e nei processi industriali con cui vengono fabbricati prodotti sterili.

ELEMENTI	VOLUME PERCENTUALE
Azoto	78,3
Ossigeno	20,99
Argon	0,94
Anidride carbonica	0,03
Idrogeno	0,01
Gas rari	0,0027
Ozono	variabile
Vapor acqueo	variabile
Particelle solide	da 0 a vari milioni per ml

Tabella A - La composizione dell'aria

La campionatura dell'aria

Il grado di contaminazione microbica dell'aria contenuta in un ambiente confinato è influenzata da molteplici fattori; ad es. l'aria fresca alla periferia di una città lontana da zone industriali, varia da poche a qualche centinaio di particelle corpuscolate per metro cubo, un ufficio affollato qualche migliaia e, durante la pulizia dei locali di un ospedale militare oltre 70.000.

I depositi d'archivio non sono ovviamente degli ambienti sterili, ma non per questo non devono essere ambienti igienicamente trattati. L'aria presente nei locali può essere analizzata con tecniche diverse. Per poter quantizzare la carica microbica presente nei locali possiamo utilizzare diverse metodiche di analisi:

- Impinger
- Piastre di sedimentazione
- Filtri a membrana
- Campionatura a setaccio o a fenditura: il S.A.S

I metodi di campionatura dell'aria comprendono semplici tecniche, come le piastre di sedimentazione dove una piastra Petri, contenente terreno di coltura viene lasciata aperta per un tempo definito e successivamente vengono contate le colonie che si sviluppano su di essa; metodo peraltro selettivo per quelle specie con spore più pesanti .

Un metodo più valido sia dal punto di vista della quantizzazione delle spore che della selettività di queste è dato dalla campionatura a setaccio o a fenditura: il S.A.S, Surface Air System.



Il **S.A.S.**: Surface Air System (schema di funzionamento)

	Limite di U.F.C.
Ambienti critici:	
Ambiente sterile	0
Classe I	5
Classe II	15
Classe III	75
Classe IV	100
Ambienti normali:	
I Grado	101 / 250
II Grado	251 / 500
III Grado	501 / 750
IV Grado	751 / 1000
V Grado	1001 / 1500
VI Grado	1501 / 2000
VII Grado	oltre 2000

Tabella B - Ambienti critici e ambienti normali

Con questo sistema una quantità misurata di aria è aspirata attraverso i fori presenti su un coperchio metallico dell'apparecchio, sotto il quale viene posta una piastra Petri contenente agar. Le particelle presenti nell'aria rimangono sul terreno di coltura e possono essere analizzate.

Contando il numero di colonie che si ottengono dalla campionatura e confrontando i valori ottenuti in UFC (Unità Formanti Colonie) con i dati della tabella sottostante, si risale al grado di inquinamento dell'ambiente confinato.

Per ambiente critico si intende un locale all'interno del quale la carica microbica deve essere assolutamente contenuta come ad es. una sala operatoria, un ambiente dove si producono farmaci o dove vengono manipolate sostanze alimentari.

Per ambiente normale si intendono i luoghi dove si esercitano normalmente le attività della vita quotidiana, a diversi gradi di inquinamento. Vedi Tabella B

L'analisi microbiologica

Tutti i materiali presenti negli archivi possono essere utilizzati come substrato nutrizionale dai microrganismi: dalla carta alla pergamena, dai collanti usati nelle legature agli inchiostri, i tessuti, le cere e non ultimo il materiale fotosensibile.

La possibilità che un microrganismo infetti un supporto non dipende in assoluto da esso e neppure dal tipo di supporto, ma indiscutibilmente dalle condizioni ambientali del locale: il microclima.

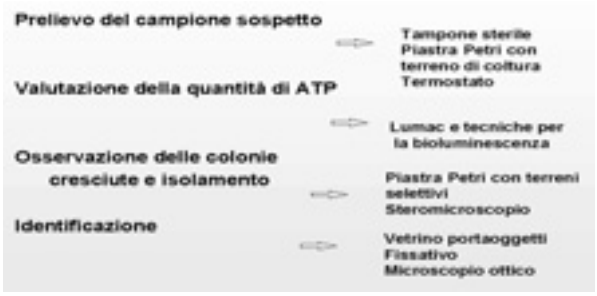
Trovandoci davanti ad un documento di cui sospettiamo una possibile infezione, è necessario effettuare una accurata analisi che ci permetterà di affermare:

- se il danno osservato è dovuto ad agenti microbici, ed identificare quali sono,
- se l'infezione è in fase attiva oppure è pregressa,
- qual è il miglior approccio terapeutico cioè che tipo di trattamento è necessario attuare o programmare per bloccare l'infezione.

Tecniche di analisi microbiologica

Nel corso di una analisi microbiologica effettuata su un fondo documentario dove c'è il sospetto che possa essere stato danneggiato da microrganismi, è necessario seguire delle tappe obbligate che ci permettano di 1)individuare esattamente l'agente nocivo o patogeno, 2) affermare con esattezza la vitalità della colonia imputata.

Seguendo il percorso illustrato nella figura che segue la prima cosa da fare è il prelievo: questo deve essere fatto con un tampone sterile (per evitare inquinanti esterni), in un'area circoscritta e identificabile. Il campione prelevato viene poi portato in laboratorio per il passo successivo.





Tecniche di analisi microbiologica

L'analisi può essere fatta con il metodo della conta delle colonie che si sviluppano sulla piastra Petri su cui viene seminato il liquido di lavaggio del tampone, e con la valutazione dell'attività della molecola dell'ATP all'interno delle cellule stesse, per mezzo del Lumac Biocounter M 1500 P. Da ciò è possibile determinare non solo la quantità delle spore raccolte ma anche la loro potenziale capacità di danno, possiamo, in altri termini, affermare che la macchia o la muffa o la colonia sospetta è attiva o quiescente. Sappiamo infatti che l'ATP, essendo il composto più importante fra quelli ad alto contenuto energetico, risulta essere un fattore di riferimento base dell'attività metabolica.

È possibile poi riconoscere l'agente infettante con l'osservazione microscopica e classificare lo stesso all'interno di quel gruppo di organismi che noi definiamo cellulosolitici o proteolitici, che sono cioè in grado di nutrisi di cellulosa o di materiale proteico ed essere quindi pericolosi nei confronti dei nostri supporti documentari.

Cenni storici

Antony Leewenhoeck (Olanda 1632-1723), un commerciante di stoffe che, per hobby si dilettava nella costruzione di lenti di ingrandimento, osservò per primo e descrisse dettagliatamente una incredibile varietà di strani esserini fino ad allora mai visti. Come scienza sperimentale la microbiologia si delineò lentamente e i suoi progressi furono legati al concetto di materiale sterile e tecniche asettiche.

Fino a due secoli fa si credeva che gli organismi viventi originassero spontaneamente dalla materia organica in decomposizione; questo generò accese controversie su un argomento a sfondo religioso: la generazione spontanea. Per gli organismi macroscopici tale teoria fu contestata e dimostrata falsa nel XVII secolo (esperimenti di Francesco Redi con larve di mosche su carne putrefatta).

Solo nel XVIII secolo però con Lazzaro Spallanzani (1729-1799) si cominciò a far luce sui microrganismi, fino ad arrivare ai successi ottenuti da Louis Pasteur (1822-1895), giustamente considerato il padre della moderna microbiologia.

ROGER BACON (13°sec.): malattie prodotte da esseri viventi invisibili?
FRACASTORO DA VERONA (1483-1553): prime ipotesi sui germi come causa di malattie.
ATHANASIUS KIRCHER (1601-1680): "vermi invisibili ad occhio nudo presenti nella materia in decomposizione".
GALILEO GALILEI 1610:prime basi del microscopio**.**
ANTHONY VON LEEUWENHOCK (1632-1723) osservò e descrisse minuziosamente ciò che osservava con le sue lenti d'ingrandimento.
ROBERT HOOKE 1665 osserva per la prima volta le cellule.
FRANCESCO REDI (1626-1697) esperimenti con larve di mosche su carne putrefatta.
LAZZARO SPALLANZANI (1729-1799) esperimenti di bollitura con palloni sigillati dentro i quali non comparvero microbi.
JOHN TURBEVILLE NEEDHAM (1749) sosteneva l'ipotesi della generazione spontanea.
JOHN TYNDALL (1820-1893)osservò che i germi sono veicolati dalla polvere.
ROBERT KOCH (1843-1910) sperimentò che un batterio era causa di una malattia animale e da i suoi studi seguirono i **postulati di Koch**.

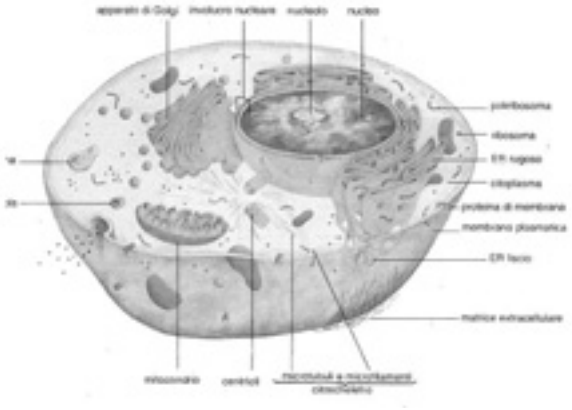
I microrganismi cellulosolitici

I microrganismi di cui ci occupiamo, definiti *cellulosolitici* perché in grado di attaccare la cellulosa, appartengono sia a specie batteriche che a specie fungine microscopiche. La conoscenza approfondita delle esigenze di ciascuna specie e delle loro caratteristiche sia colturali che morfologiche nonché metaboliche, ci permetterà di attuare la metodica più idonea a bloccarne la crescita e quindi la migliore tecnica di conservazione e restauro.

Batteri e funghi differiscono molto fra loro appartenendo evolutivamente a due *phyla* diversi: i batteri, microrganismi più primitivi e quindi più semplici appartengono al regno delle Monere [1]; nel regno Funghi invece, troviamo microrganismi più evoluti, eucarioti e pluricellulari.

I batteri

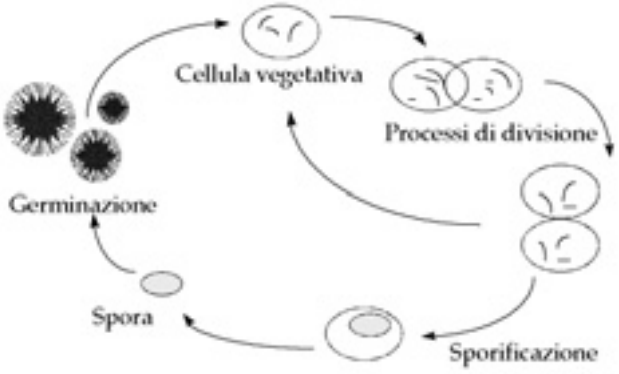
Sono organismi unicellulari, *procarioti*, caratterizzati cioè dall'avere una struttura cellulare elementare con un involucro, all'interno del quale immersi in una massa citoplasmatica, si trovano organelli diversi e un nucleo non delimitato da membrana.



La cellula batterica.

[1] La classificazione delle forme viventi di Whittaker, che è il sistema attiualmente piu usato, è basato su cinque grandi raggruppamenti o Regni: Monere, Protisti, Funghi, Animali e Piante.

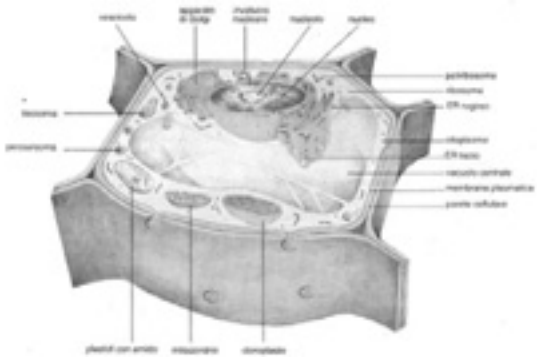
Essi sono *autotrofi*: la loro fonte alimentare può essere costituita da materiale inorganico; si riproducono per divisione e possono sporificare cioè possono entrare in uno stato di quiescenza metabolica qualora le condizioni ambientali non siano favorevoli al loro sviluppo, aspettando tempi migliori. Necessitano di acqua per svolgere le loro attività metaboliche.



Il ciclo riproduttivo di una cellula batterica.

I microfunghi

La cellula fungina, molto più complessa di quella batterica, è un *eucariote*, cioè provvista di un vero nucleo, con una organizzazione interna molto più complessa di quella batterica perché molto più avanti nella scala evolutiva. Questi organismi sono pluricellulari, cioè composti da molte cellule che si differenziano fra loro perché svolgono ruoli diversi.



La cellula fungina

I funghi sono microorganismi *eterotrofi*, si possono procurare le sostanze nutritizie di cui hanno bisogno solo dalla materia organica (non possono cioè utilizzare ad esempio l'azoto atmosferico), sia essa vivente (parassiti) sia essa non vivente (saprofiti).

Essi si riproducono per mezzo di *spore*, per via sessuale (da due cellule aploidi che si fondono) o per via asessuale, differenziandosi dal tallo.

Il tallo è costituito da filamenti tubulari dette *ife*, un insieme di ife forma il *micelio* che può essere aereo o riproduttivo e vegetativo.

Per differenziare e identificare un microrganismo, occorre inoltre, conoscere le caratteristiche di ciascuna specie, cioè:

caratteri colturali: sostanze nutrienti e microclima indispensabili per l'accrescimento;

caratteri morfologici: dimensioni, differenziamento, disposizione ed identificazione delle strutture e delle colonie;

caratteri metabolici: anabolismo, catabolismo, substrati nutrizionali, pigmenti, sostanze di rifiuto;

caratteri chimici: costituenti chimici, parete cellulare, colorazioni;

caratteri antigenici: individuazione di quei componenti che forniscono prove di somiglianza fra le specie;

caratteri genetici: analisi del DNA, ibridazioni, mutazioni.

Non tutti i microrganismi crescono ugualmente bene sui diversi materiali, le condizioni ottimali per la loro crescita differiscono da specie a specie e anche le loro esigenze nutrizionali sono diverse.

Sicuramente indispensabili sono le fonti di Carbonio e Azoto, per noi rappresentate dalla carta o dalla pergamena, come fonte organica, e utilizzate dai microrganismi secondo le loro capacità di attacco enzimatico: da quelli in grado di spezzare la molecola complessa della cellulosa (m.o. che possiedono cioè cellulasi specifiche), a quelli che possono intervenire solo su un substrato già ridotto ai minimi termini, riuscendo solo a rompere il legame fra due molecole di glucosio (capacità questa di tutti gli organismi viventi).

Altro elemento indispensabile è sicuramente l'acqua, che noi valutiamo come percento in peso rispetto al substrato o come Umidità Relativa presente nell'ambiente di deposito, ovviamente rapportata anche alla Temperatura.

	ARIA (Ossigeno)	ACQUA val ottimale	T °C val ottimale	PH val ottimale	LUCE	CARBONIO E AZOTO
FUNGHI	essenziale	65-95%	15-30	5,4-6,8	non essenziale	Indispensabile da fonte organica
BATTERI	solo per gli acrobi	80-100%	20-40	6,5-7,8	non essenziale	Indispensabile, ma anche da fonte inorganica

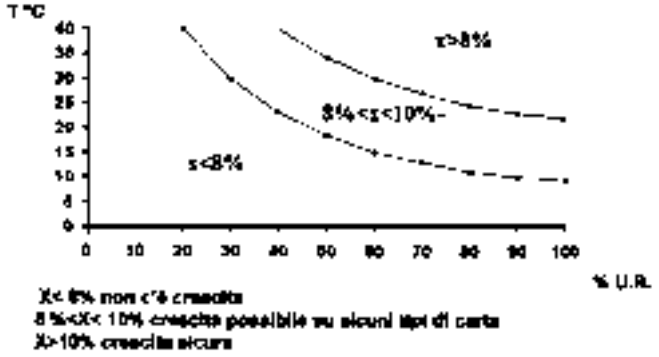
Tabella C - Le condizioni ottimali di crescita di un microrganismo cellulosolitico

Il microclima condiziona lo sviluppo dei microrganismi

È importante quindi trovare una relazione che leghi i parametri ambientali con le necessità biologiche di un essere microscopico.

Si è osservato che la colonizzazione su un supporto può avvenire solo a precisi valori dell'umidità della carta, (=x espressa in percento di peso) che ovviamente si pone in equilibrio con l'umidità e la temperatura dell'ambiente.

La "Water Activity"



Valori termoigrometrici in relazione all'umidità della carta espressa come percento in peso

Abbiamo visto che l'acqua che normalmente non è considerata un alimento, è indispensabile per tutti i processi cellulari. L'acqua entra a far parte di un microrganismo in misura dell'80 - 90 % del suo peso. Tutte le reazioni chimiche che avvengono in organismi viventi richiedono un ambiente acquoso, l'acqua deve perciò essere presente nell'ambiente circostante se questo cresce e si riproduce; la sua attività biologica varia in un intervallo di temperatura che va da -2℃ a circa +100℃ (zona biocinetica).

BATTERI	Schizomicetes		Clostridium
			Pseudomonas
			Cellulomonas
			Cellvibrio
			Cellfalcicula
	Mixobacteria		Cytophaga
			Sorangium
			Polyangium
			Sporocytophaga
	Actinomycetes		Micromonospora
			Streptomices
FUNGHI MICROSCOPICI	Coelomycetes	Spheropsidaceae	Phoma
	Hyphomycetes	Tubercolariaceae	Fusarium
		Dematiaceae	Cylindrocarpon
			Stemphilium
			Stachybotrys
			Phialopora
			Memmoniella
		Moniliaceae	Curvularia
			Cladosporium
			Alternaria
			Verticillium
			Trichoderma
			Sporotrichum
			Penicillium
			Monilia
			Cephalosporium
			Aspergillus
	Plectomycetes	Chaetomiaceae	Chaetomium
	Zygomycetes	Mucoraceae	Rhizopus
			Mucor

Tabella D - Batteri e microfunghi cellulosolitici

La richiesta d'acqua di un M.O. è espressa quantitativamente sotto forma di water-activity = a_W dell'ambiente o del materiale ed è uguale a P/Po dove P = alla pressione di vapore della soluzione, e Po = alla pressione di vapore dell'acqua.

I M.O. possono accrescersi in mezzi con a_W compresa fra 0,99 e o,63 e per ciascuno di loro ci sarà un valore ottimale e un valore minimo.

I batteri richiedono valori di a_W compresi fra 0,93 e 0,99 molto più elevati rispetto ai microfunghi.

Il danno

Quando una spora depositata su un supporto trova delle condizioni ambientali adatte al suo sviluppo, può germinare dando origine ad una colonia.

I microrganismi fin qui considerati hanno in comune la capacità di metabolizzare il carbonio glucidico che costituisce lo scheletro della fibra della cellulosa e il carbonio proteico costituente delle molecole di tropocollagene, deteriorando i supporti cartacei e pergamenacei; essi vengono per questo definiti come cellulosolitici e/o proteolitici.

Nella tabella D sono riportati i principali generi appartenenti a Batteri e funghi microscopici.

Le azioni dei microrganismi sulla carta e sulla pergamena si risolvono per lo più in maculature e scolorimenti degli inchiostri, nonché in processi di perforazione e infragilimento del supporto.

Il danno che viene prodotto ha diversa origine: può essere causato dalla attività nutrizionale del microrganismo, che disintegra il supporto con la metabolizzazione dello stesso attuata dall'attività degli enzimi litici oppure dalla capacità meccanica delle ife fungine che, penetrando nella sottile trama delle fibre di cellulosa, ne alterano la struttura.

Anche i prodotti del metabolismo che vengono depositati nell'area di infezione, come la produzione di sostanze a diverso pH, o la produzione di pigmenti colorati che possono diffondere o rimanere delimitati e che rimangono sul supporto in modo indelebile, danno origine ad un tipo di danno prettamente maculare.

MARIA GRAZIA ALTIBRANDI

BIBLIOGRAFIA

M.G. ALTIBRANDI-M.C. SCLOCCHI, *La microbiologia negli archivi*, in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, in *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi,* Roma, UCBA, 1989, pp. 107-119 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).
G. CANEVA-M.P. NUGARI-O. SALVADORI, *La biologia nel restauro*, Fiesole, Nardini Ed., 1994.
L. CHECCACCI-C. MELONI-G. PELISSERO, *Igiene*, Milano, Ambrosiana.
F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti*, ICCROM, 1992.
G. MAGAUDDA , *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Borgia ed.
P. MANDRIOLI-G. CANEVA, *Aerobiologia e beni culturali*, Fiesole, Nardini Ed., 1998.
N.J. MARRIOTT-S.P. BARNES-R.N. SMITH, *A comparative evaluation of three commercially available luminometers and two ATP reagent kits*, Int. Biodet. Biodegrad. 30, 1992, pp. 339-352.
G. MAZZUCCHETTI, *Microfunghi della cellulosa e della carta*, Roma 1965.
A. RAMBELLI-M. PASQUALETTI *Nuovi fondamenti di micologia*, Milano, Ed Jaca Book spa, 1996.
K. VAN DYKE, *Bioluminescence and chemiluminescence: instruments and applications*, 1985.
O. VERONA, *Microbiologia agraria*, Torino 1977, pp. 998-1003.

L'entomologia negli archivi

Introduzione

Due volte più antichi dei Rettili, tre volte più dei Mammiferi, mille volte più antichi dell'uomo, con oltre un milione di specie, contro le trentaseimila dei Vertebrati, costituiscono i cinque sesti del Regno animale. Questa, in sintesi, la presentazione della classe zoologica Insecta che per il suo numero e per i suoi numerosi rapporti biologici ha una rilevante importanza economica.

L'entomologia, è la scienza che studia gli insetti. Applicata agli ambienti di conservazione dei documenti d'archivio si interessa, in Italia, di circa settanta specie. Per evidenziare la distribuzione di tali specie sono state effettuate molteplici campionature di insetti, ancora in corso, nei vari locali di deposito degli Archivi di Stato.

In un locale di deposito di un archivio che presenta una carente situazione igienico-ambientale, può essere presente una fauna entomologica dannosa (biodeteriogena) e una occasionale. Nel primo gruppo sono riconducibili quegli insetti che si nutrono di carta, legno, cuoio e pergamena, principali materiali costituenti il patrimonio documentario; mentre al secondo gruppo appartengono insetti che non utilizzano a scopo nutrizionale il materiale conservato. Gli insetti biodeteriogeni sono quelli che maggiormente interessano il personale addetto alla conservazione (v. tabella a pag. 380). Questa fauna, infatti, opera erosioni di vario aspetto, estensione e gravità.

Il danno prodotto da questi insetti è irreversibile e viene espletato in un tempo relativamente breve che non trova confronto nel tempo impiegato da altri fattori dannosi di natura chimica o fisica esclusi logicamente gli eventi eccezionali. L'entomofauna dannosa è in grado di digerire, a seconda delle specie, le fibre della cellulosa e del legno, nonché i supporti membranacei. Tutto ciò è possibile grazie alla simbiosi di particolari microrganismi presenti nell'apparato digerente dell'insetto che realizza una frammentazione delle macromolecole costituenti il materiale ingerito, riuscendo così ad utilizzarlo mediante il normale processo digestivo.

Caratteristiche generali di morfologia, anatomia e fisiologia degli insetti

Gli insetti presentano il corpo suddiviso in tre regioni: capo, torace e addome. Il capo porta un paio di antenne, costituite da vari articoli e un paio di occhi,

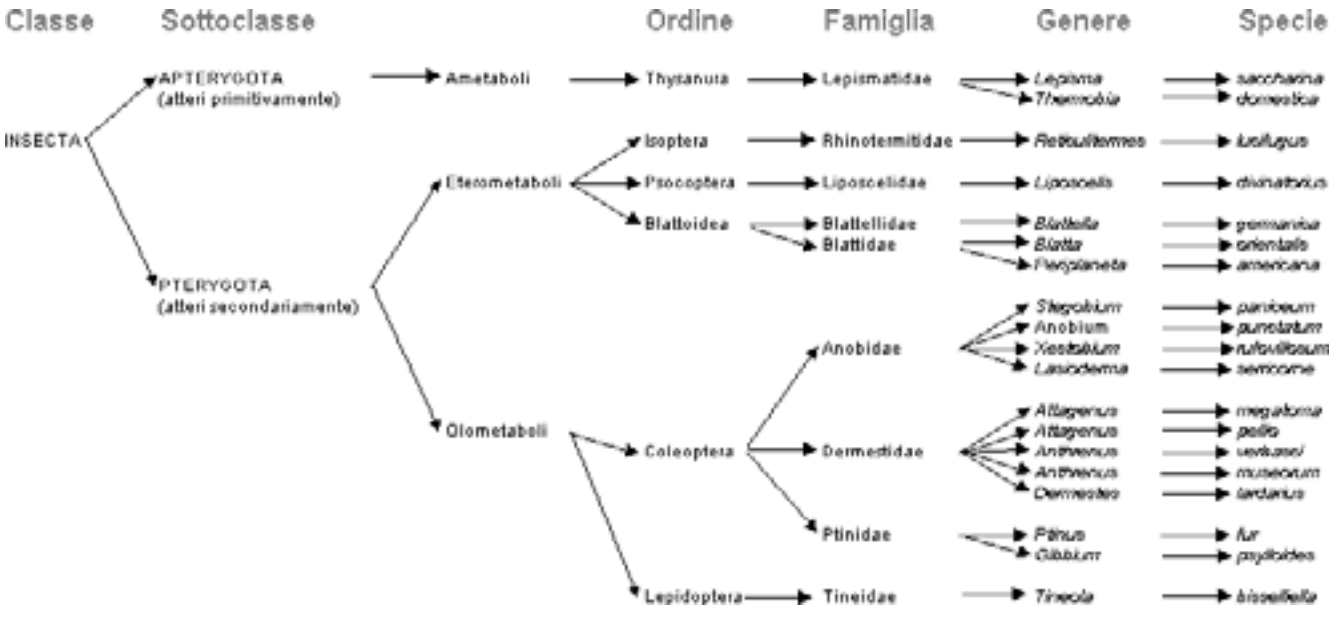


Tabella - Insetti dannosi più frequentemente presenti nei depositi archivistici

raramente semplici, più frequentemente composti; l'apparato boccale è formato da un paio di mandibole e due paia di mascelle. Nel torace si inseriscono tre paia di zampe e, quando sono presenti, due paia di ali. La presenza o meno di ali è un elemento utile alla classificazione degli insetti. Insetti con quattro ali sono appartenenti all'ordine degli Imenotteri; i Lepidotteri, invece, hanno le quattro ali ricoperte da squame di varia forma e colore. I Ditteri hanno due ali anteriori membranose e le altre due posteriori sono sostituite da appendici claviformi dette bilancieri che funzionano come organi equilibratori del volo. I Coleotteri, invece, hanno le ali anteriori rigide ed ispessite denominate elitre che costituiscono un astuccio di protezione per le ali membranose posteriori sottostanti.

Esistono poi insetti privi di ali, cioè atteri. Si può parlare di atterismo primitivo nelle specie (atterigoti) che derivano da progenitori atteri; si parla, invece, di atterismo secondario nelle specie in cui le ali sono scomparse successivamente durante l'evoluzione, come adattamento a condizioni di vita particolari come, per esempio, quella ipogea o parassitaria. Oltre a specie prive di ali, esistono pure insetti che nell'ambito della stessa specie, presentano individui alati o atteri a seconda dell'appartenenza a caste sociali diverse o limitatamente a certi periodi del ciclo vitale (Termiti e Formiche).

L'addome è suddiviso in segmenti che, in alcuni casi, possono essere provvisti di appendici (come, ad esempio. i cerci nei Tisanuri).

Il corpo è rivestito da un tegumento che presenta una cuticola ispessita che funziona esternamente come un esoscheletro, cioè come sostegno per tutti gli organi. La cuticola è costituita principalmente da proteine, chitina e sclerotina. La chitina (N-acetil-D-glucosamine) è un materiale fibroso e tenace simile alla cellulosa delle piante; la sclerotina, costituita da proteine, è un materiale molto resistente. La cuticola è impermeabile e quindi protegge l'insetto dagli agenti esterni. All'interno del corpo il tegumento invia tutta una serie di invaginazioni che formano l'endoscheletro che serve come punto di attacco per i muscoli e da sostegno per gli organi interni.

Il sistema nervoso si suddivide in: sistema centrale, costituito da una serie di masserelle di sostanza neurale (gangli), sistema periferico sensoriale, sistema viscerale.

Il sistema muscolare è costituito da muscoli suddivisibili in somatici e viscerali, che si inseriscono sull'endoscheletro.

Il sistema digerente è formato dall'apparato boccale e dal tubo digerente o intestino che è rappresentato da un canale, lungo quanto il corpo dell'insetto, che inizia con l'apertura boccale e termina con quella anale.

Il sistema respiratorio avviene attraverso un apparato costituito da tuboli o

trachee che comunicano con l'esterno mediante aperture dette stigmi. Attraverso questo apparato l'ossigeno viene portato ai tessuti e viene eliminata l'anidride carbonica.

Il sistema circolatorio è in piccola parte vascolare, mentre in tutte le altre zone del corpo prive di vasi il sangue, denominato emolinfa, circola liberamente nella cavità del corpo. L'apparato è costituito da un vaso dorsale che percorre il corpo dell'insetto nella regione dorsale, ed è suddiviso in cuore e aorta, organi pulsatili accessori, diaframmi e seni.

Il sistema riproduttore, costituito da gonadi, ghiandole e altri organi legati alla riproduzione, è situato nell'addome.

La riproduzione è generalmente anfigonica (cioè avviene l'accoppiamento e la fecondazione della cellula-uovo).

Le uova vengono deposte in anticipo rispetto alla schiusa, singolarmente o a gruppi. Gli esemplari che escono dall'uovo, avendo il corpo rivestito di un esoscheletro rigido non possono accrescersi. Per fare questo devono cambiare periodicamente la cuticola dell'esoscheletro e dell'endoscheletro, sostituendola con una nuova, più ampia. Questo fenomeno si chiama muta. Con la muta, però, l'insetto raggiunge lo scopo di aumentare le dimensioni, ma non cambia la forma; per raggiungere lo stadio adulto e, quindi, la maturità sessuale, la maggior parte degli insetti, ad eccezione di un gruppo (Atterigoti), deve subire delle modificazioni più o meno profonde, denominate metamorfosi. Il fenomeno della muta e della metamorfosi è regolato da ormoni prodotti in ghiandole endocrine sotto lo stimolo di sostanze prodotte a livello cerebrale.

Prendendo in esame i tipi di metamorfosi, si possono distinguere:

Insetti Ametaboli: atteri, in cui lo stadio adulto viene raggiunto solo attraverso mute, *senza metamorfosi*. L'ontogenesi è rappresentata da: uovo, neanide, adulto; neanide è l'individuo che esce dall'uovo (es. Tisanuri).

Insetti eterometaboli: alati o atteri; l'insetto che esce dall'uovo ha una forma simile all'adulto, ma è sempre senza ali ed è di dimensioni ridotte; raggiunge lo stadio di adulto attraverso metamorfosi graduali e soprattutto con modificazioni esterne. Hanno una *metamorfosi incompleta* (fig. 1). L'ontogenesi è rappresentata da: uovo, neanide, ninfa, adulto. Lo stadio di ninfa è presente solo nelle specie in cui gli adulti possiedono le ali; infatti questo stadio è caratterizzato dalla presenza di abbozzi alari (es.: Blattoidei, Isotteri).

Insetti Olometaboli: alati o atteri; dall'uovo nasce la larva, completamente diversa dall'adulto, con aspetto vermiforme, in grado di alimentarsi e di accrescersi attraverso varie mute fino allo stadio di pupa, in cui cessa di nutrirsi e



1. Ciclo vitale di un insetto (Blatta orientalis) a metamorfosi incompleta. A = maschio adulto; B = femmina che depone un'ooteca; D = ooteca; E = neanidi; F = ninfa. (da Gallo, 1992)



2. Ciclo vitale di un insetto (Coleottero Anobide) a metamorfosi completa. A = adulto; B = uova; C = larva; D = pupa ed involucro in cui avviene la trasformazione in adulto. (da Gallo, 1992)

diventa quiescente. Durante la pupazione, che avviene generalmente in un bozzolo, si sviluppano le strutture adulte e attraverso lo sfarfallamento, l'adulto fuoriesce all'esterno. Hanno una *metamorfosi completa* (fig. 2). L'ontogenesi è rappresentata da : uovo, larva, pupa, adulto (es.: coleotteri, ditteri, imenotteri, lepidotteri).

L'infestazione dei locali di deposito

Una infestazione di un locale di deposito d'archivio, favorita da una grande disponibilità alimentare è causata principalmente da errate condizioni ambientali di conservazione. Una umidità relativa dell'aria superiore al 65%, una temperatura superiore ai 20 ℃ ed una illuminazione inesistente, sono, infatti, parametri ambientali che favoriscono un attacco entomologico dei beni conservati.

A questo, poi, si aggiungono le croniche carenze dei locali, come le finestre non munite di zanzariere a trama fitta che consentono un facile ingresso agli insetti provenienti dall'esterno.

Un'altra causa molto importante di infestazione è rappresentata dall'acquisizione di nuovi fondi non sottoposti preventivamente al controllo del conservatore d'archivio. È buona norma, infatti, sottoporre il materiale versato ad un controllo in una stanza che può essere definita di "quarantena". In questo locale, il materiale deve essere sottoposto a frequenti ispezioni per individuare quelle tracce (polvere di rosura, resti di insetti, etc.) che possono indicare un'eventuale infestazione.

Negli archivi, recentemente, si è introdotto l'uso delle trappole entomologiche allo scopo di monitorare l'entomofauna eventualmente presente in un archivio per realizzare mirate metodologie di intervento.

La valutazione di una infestazione in atto sulla documentazione implica la cattura in ambiente degli insetti. Sui campioni raccolti, sottoposti a preparazione tassonomica, va effettuata l'analisi morfologica, con l'ausilio di uno stereomicroscopio, per l'identificazione delle specie dannose al materiale archivistico.

L'esame del danno, entro certi limiti, consente all'entomologo il riconoscimento dell'agente distruttore anche se non sono presenti esemplari vivi o morti responsabili del danno.

Solamente dopo un'accertata presenza vitale di insetti biodeteriogeni è consigliabile procedere con trattamenti di disinfestazione.

Le trappole adesive entomologiche.

L'uso delle trappole adesive entomologiche è iniziato negli ambienti di conservazione di derrate alimentari, successivamente è stato esteso agli ambienti ospedalieri e attualmente se ne è compresa l'importanza anche negli ambienti museali, dove è inserito nei programmi di controllo. In depositi di vaste dimensioni è, infatti, difficile individuare infestazioni se non quando esse raggiungono vaste proporzioni. Catturare insetti che si posano casualmente sulle trappole e poi sottoporli ad identificazione allo scopo di individuare le specie dannose alla documentazione, costituisce, infatti, un valido aiuto all'attività di prevenzione, fondamentale in ogni ambiente di conservazione.

Non tutta l'entomofauna può essere catturata dalle trappole: esistono specie che, allo stadio larvale, vivono all'interno dei supporti ed allo stadio adulto, pur sfarfallando, rimangono nelle immediate vicinanze dei supporti. Tali specie sono difficilmente catturabili. L'assenza di insetti sulle trappole non può quindi garantire l'assenza di infestanti in un ambiente confinato.

Esistono trappole di vario tipo che possono essere dotate di attrattivi chimici, alimentari o elettronici. Ai primi, appartengono feromoni che servono agli insetti per comunicare tra loro; sono molto specifici e sono disponibili chimicamente solo per alcune specie. In un ambiente dove è sconosciuta l'entomofauna presente si ha, però, la difficoltà di scegliere il feromone da utilizzare.

Gli attrattivi alimentari per le specie dannose alla documentazione, non sono attualmente disponibili in commercio. Gli attrattivi elettronici possono causare danni, se non correttamente utilizzati, al materiale conservato in ambiente archivistico.

Le trappole utilizzate negli ambienti di conservazione sono costituite da cartone ed hanno una superficie provvista di colla; possono essere per insetti striscianti e per insetti volanti. Le prime, poste sulle scaffalature o lungo il perimetro del pavimento, almeno una a lato, catturano casualmente gli insetti mobili che camminano, sia allo stadio adulto che allo stadio larvale.

Le trappole per insetti volanti, a pannello verticale, appese davanti alle finestre con il lato collato rivolto verso l'interno dell'ambiente, catturano gli insetti adulti alati e fototropici.

Le trappole devono essere contrassegnate per individuare la posizione originaria , una volta rimosse.

Nei depositi archivistici, attualmente si sta diffondendo l'uso di trappole adesive (fig. 3) prive di attrattivo per insetti volanti fototropici. Infatti, a causa delle numerose problematiche legate al monitoraggio di grandi quantità di materiale, è stato ritenuto sufficiente almeno in una prima fase, monitorare questi insetti che rappresentano il gruppo più numeroso dei biodeteriogeni riscontrabili nei depositi archivistici.

Insetti biodeteriogeni

Ordine Blattoidea

Questi insetti sono cosmopoliti e vengono comunemente denominati scarafaggi. Sono di medie e grandi dimensioni, con lunghe antenne filiformi e presentano una livrea di colore scuro. Hanno il corpo depresso e zampe fornite di spine con una deambulazione molto veloce ed ali non atte al volo fortemente ispessite. Prediligono i luoghi umidi e poco illuminati, sapendo rifugiarsi nelle piccole fessure delle mura. La blatta, in Italia, è comune ovunque e la si riscontra soprattutto nelle vecchie abitazioni e magazzini.

Nei locali archivistici possono essere riscontrate prevalentemente le seguenti specie: *Blattella germanica*; *Periplaneta americana* e *Blatta orientalis*. Le femmine, al momento della deposizione delle uova, realizzano una ooteca membranosa di forma subrettangolare che può contenere, a seconda della specie, fino a 40 uova con un massimo di 45 ooteche. Tali strutture, rigide ed impermeabili, consentono, inoltre, di mantenere le uova conservate nel proprio interno ad una umidità costante.

Sono specie onnivore che si nutrono di qualunque sostanza di origine animale o vegetale. Nei depositi archivistici questi insetti utilizzano, a scopo alimentare, cuoio, pergamena, carta e stoffa.

È pericolosa per l'uomo perché può essere portatrice di germi patogeni. L'importanza medica delle blatte, infatti, è molto più rilevante di quanto comunemente si ritenga, poiché è stato dimostrato che possono essere un vero e proprio serbatoio di batteri patogeni o servire come ospite intermedio di patogeni quali batteri, virus, protozoi, funghi ed elminti.

Ordine Coleoptera

La caratteristica che contraddistingue l'ordine dei coleotteri è di avere il primo paio di ali trasformato in astucci fortemente ispessiti chiamati elitre che coprono, in posizione di riposo, il secondo paio di ali membranose.

A questo ordine appartengono la grande maggioranza degli insetti bibliofagi che infestano i locali di deposito di archivi e biblioteche e che causano danni molto rilevanti.

Lo stadio larvale è di aspetto vermiforme, completamente diverso dallo stadio adulto. Le larve si nascondono all'interno del materiale documentario e per nutrirsi, scavano tortuose e profonde gallerie di sezione circolare.

È in questa fase di crescita che avvengono i maggiori danni al materiale.

Attraverso successive fasi di sviluppo le larve raggiungono lo stadio di adulto, si accoppiano e depongono le uova (fig. 2).

L'ordine dei coleotteri è suddiviso in numerose famiglie. Le più comunemente riscontrate nei locali di deposito, sono la Famiglia Anobidae e la Famiglia Dermestidae.

Famiglia anobidae. – I coleotteri anobidi vengono chiamati comunemente tarli. Sono comuni in tutta Italia. Il corpo dello stadio adulto di tali insetti è di piccole dimensioni con una forma cilindrica o ovalare con capo fortemente ipognato. La livrea ha una colorazione che va dal marrone al rosso scuro a seconda delle specie.

Tali insetti, dannosi per la documentazione, possiedono particolari microrganismi simbionti presenti nel loro apparato digerente, ovvero batteri (schizomiceti) contenuti in speciali micetociti, cellule dell'epitelio di cechi mesointestinali che permettono la digestione del legno e della carta. Questa simbiosi viene trasmessa alle nuove generazioni, dagli adulti, durante la deposizione delle uova.

Questi insetti, allo stadio larvale (fig. 4), si alimentano scavando tortuose gallerie nel materiale infestato (fig. 5) e producono, quindi, un notevole danno irreversibile al patrimonio scrittorio. Nei successivi stadi vitali, pupa (fig. 6) e adulto , l'insetto non si nutre.

Le specie più comunemente presenti nei depositi archivistici italiani sono: *Anobium punctatum, Stegobium paniceum* (fig. 7) *Xestobium rufovillosus e Lasioderma serricorne* (fig. 8).

Famiglia Dermestidae. – È comune in gran parte d'Italia. Di piccole dimensioni, gli adulti hanno il capo molto piccolo ed incassato nel torace. Possono avere una livrea vivacemente colorata per la presenza di peli o piccole squame che rivestono le elitre e la parte dorsale del torace.

Il corpo delle larve (fig. 9) è caratterizzato da ciuffi di lunghi peli, particolarmente evidenti all'estremità dell'addome. Si nutrono di cuoio, pergamena, carta, legno, adesivi di origine animale e tessuti di lana e seta. Danneggiano, per lo più nello stadio larvale, il materiale infestato scavandovi tortuose gallerie.

Le specie più comunemente riscontrate sul patrimonio documentario sono: *Attagenus megatoma* (fig. 10), *Attagenus pellio, Anthrenus verbasci, Anthrenus museorum e Dermestes lardarius.*

Famiglia Ptinidae. – Di piccole dimensioni, sono generalmente subovalari, raramente allungati, forniti di peli e di piccole squame, con la testa nascosta sotto il torace. Possono vivere negli ambienti più svariati e vengono trovati, anche se non frequentemente, nei locali di deposito di archivi e biblioteche. Le larve si nutrono di sostanze animali e vegetali morte e secche; tra il materiale archivistico danneggiano il cuoio, la seta, la carta e particolarmente le legature esterne.

Le specie più frequenti sono: *Gibbium psylloides e Ptinus fur*.

Ordine Isoptera

Sono insetti lucifughi di medie dimensioni. Comunemente denominati termiti o formiche bianche, vivono in colonie isolate con una organizzazione sociale simile a quella delle formiche, ripartita su tre distinte caste sociali: operai; soldati e reali. La prima è dedita alla nutrizione delle larve neonate, asessuate ed attere; la seconda è preposta alla difesa del termitaio; l'ultima provvede alla riproduzione, poiché è composta da individui sessuati ed alati.

La specie più comunemente riscontrabile nei nostri archivi è: *Reticulitermes lucifugus.*

Sono in grado di digerire il legno e la carta, grazie a protozoi simbionti presenti nell'apparato digerente; predilige luoghi umidi e per la sua natura lucifuga appartiene alle cosiddette termiti sotterranee. Questi insetti costruiscono il loro nido nel terreno, lontano dall'ambiente infestato, arrivando a profondità di oltre cinque metri. Realizzano camminamenti esterni con il fango e i prodotti della masticazione, per collegare il termitaio con l'ambiente da infestare e restano, così sempre al riparo dalla luce. Nel materiale scrittorio e soprattutto nelle scaffalature lignee sono molto dannosi; scavano, infatti, voragini a forma di cratere difficilmente individuabili poiché le superfici esterne del materiale infestato restano integre.

Un'altra specie presente in Italia è *Kalotermes flavicollis* che di rado danneggia documenti e libri; realizza il nido nei legni di alberi deperienti e, raramente, attacca il legno "in opera".

Ordine Lepidoptera

Nell'ambito dei lepidotteri, gli insetti più comunemente riscontrati nei depositi archivistici, sono quelli appartenenti alla Famiglia Tineide. Detti comune-

mente tarme, sono microlepidotteri dalle ali sottili ed antenne lunghe, caratterizzati da un volo breve. Le larve si nutrono di resti di origine animale.

In archivi e biblioteche attaccano principalmente la seta e la pergamena. Le larve possono vivere libere o si costruiscono foderi protettivi in seta o con i resti delle sostanze di cui si cibano. Gli individui adulti non si nutrono.

Tineola bisselliella è la specie che può essere più frequentemente trovata nei depositi archivistici.

Ordine Psocoptera

Comunemente denominati pidocchi dei libri (fig. 11) hanno il corpo depresso, con una lunghezza di circa 1,2 mm, ed un colore isabellino più o meno scuro.

Liposcelis divinatorius, la specie più facilmente riscontrabile nei depositi archivistici, era originariamente europea ed ora è cosmopolita.

Si nutrono principalmente di microfunghi e quindi si possono trovare nei libri conservati in ambienti umidi. Attaccano le legature ove vengono attratti dai prodotti costituenti le colle utilizzate ed estendono il danno al materiale cartaceo provocando su di esso un danno limitato ad una erosione superficiale.

Ordine Thysanura

Sono insetti dannosi per il patrimonio scrittorio in quanto sono in grado di digerire la cellulosa grazie alla presenza di microrganismi presenti nel loro intestino. Oltre alla carta, si nutrono anche di tessuti e dei supporti ricchi di amido e gelatina. Il danno che questi insetti producono è superficiale e poco esteso.

La specie più diffusa è *Lepisma saccharina*, (pesciolino d'argento); il nome comune deriva dalla sua particolare livrea colore argento. Presenta un corpo depresso e di piccole dimensioni (10-12 mm di lunghezza). È àttero e rivestito di squame con una deambulazione prevalentemente notturna. È un insetto molto longevo e può vivere, in condizioni a lui favorevoli, sino ad otto anni. Oltre alla specie *Lepisma saccharina*, risulta essere frequente la specie *Thermobia domestica* (fig. 12), molto simile morfologicamente alla precedente specie ma di dimensioni leggermente superiori e con una livrea a fondo grigio-giallastro con macchie di colore bruno scuro.

Considerazioni finali

È importante ricordare che l'unica efficace arma a disposizione del personale preposto alla conservazione del patrimonio documentario risulta essere il rispetto dei criteri conservativi riferito sia agli ambienti di deposito (controllo del microclima, zanzariere alle finestre, ecc.), sia alla documentazione (spolveratura periodica, controllo dell'umidità della carta, ecc.).

Per avere una completa prevenzione si dovrà, inoltre, effettuare una attenta osservazione di tutto il materiale documentario e ligneo che a diverso titolo viene introdotto nei locali di deposito, come ad esempio, l'acquisizione di nuovi fondi archivistici e di nuovo arredo ligneo.

Va ricordato, infine, che gli interventi di disinfestazione sono da effettuarsi solo se realmente indispensabili, poiché rappresentano una grande fonte di "stress" per il patrimonio scrittorio.

ELENA RUSCHIONI-EUGENIO VECA

BIBLIOGRAFIA

P. BLESIO, *Guardiamo gli insetti*, Brescia, Editrice La Scuola,1976.

F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti*, Roma, Centro di Studi per la conservazione della carta, ICCROM, 1992.

G. GRANDI, *Introduzioni allo studio della entomologia*, Bologna, Edagricole, 1984, voll. 2.

N. HICKIN, *Bookworms - The insect pest of books*, London, Sheppard Press, 1985.

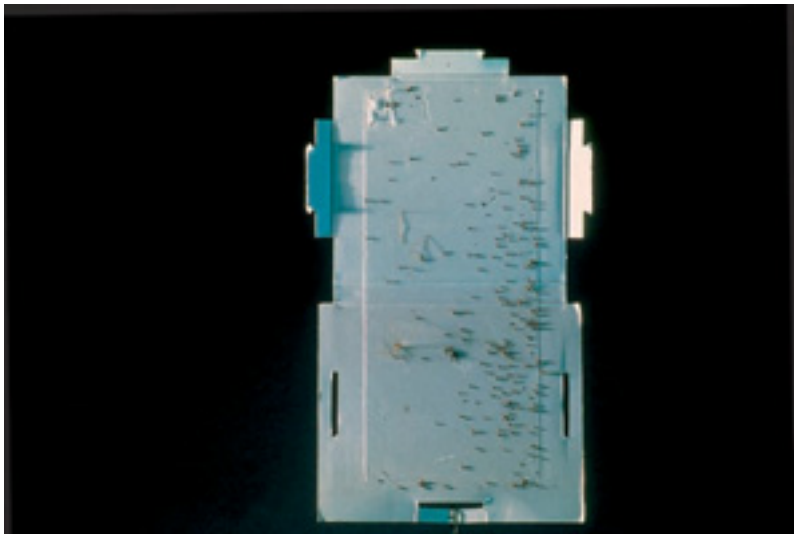
G. MAGAUDDA, *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Roma, Borgia - ENEA, 1994.

G. MARINUCCI-E. RUSCHIONI-E. VECA, *L'uso delle trappole entomologiche nei depositi d'archivio*, in «Rassegna degli Archivi di Stato», LVII, (1997), pp. 475- 482.

R. Y. SRANIER-M. DONDOROFF-E.A. ADELBERGH, *Il mondo dei microrganismi*, Bologna, Zanichelli, 1975.

Zoologia, Bologna, Zanichelli, ristampa 1990.

E. VECA, *L'entomofauna negli archivi*, in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*, Roma, UCBA, 1989, pp. 121-126 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).



3. Trappola entomologica adesiva (foto di C. Fiorentini



4. Larva di Coleottero Anobide (foto G. Marinucci)



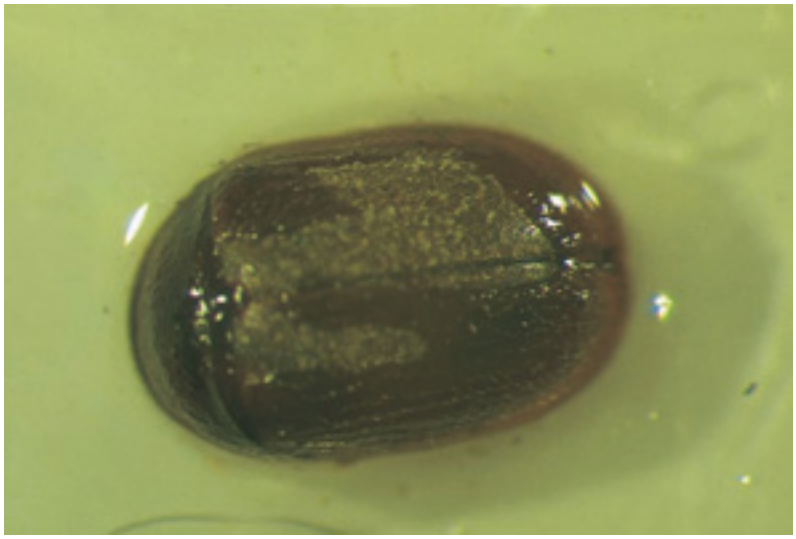
5. Documento gravemente danneggiato da Coleotteri Anobidi (foto di M.C. Sclocchi)



6. Pupa di Coleottero Anobide (foto di G. Marinucci)



7. Adulto di *Stegobium paniceum*, Coleottero Anobide (foto di G. Marinucci)



8. Adulto di *Lasioderma serricorne*, Coleottero Anobide (foto di G. Marinucci)



9. Larva di Coleottero Dermestide (foto di G. Marinucci)



10. Adulto di *Attagenus megatoma*, Coleottero Dermestide (foto di G. Marinucci)



11. Liposcelide (foto di G. Marinucci)



12. *Thermobia domestica* (foto di G. Marinucci)

I RODITORI E I VOLATILI NEI DEPOSITI DI ARCHIVIO

In determinate condizioni ambientali possono essere presenti negli ambienti archivistici ospiti occasionali quali ragni, scorpioni e anche uccelli e roditori. Il loro ingresso e insediamento è determinato dalle strutture e dalle condizioni igieniche degli edifici. Naturalmente tale fauna rende i locali inadatti ad una buona conservazione del materiale documentario.

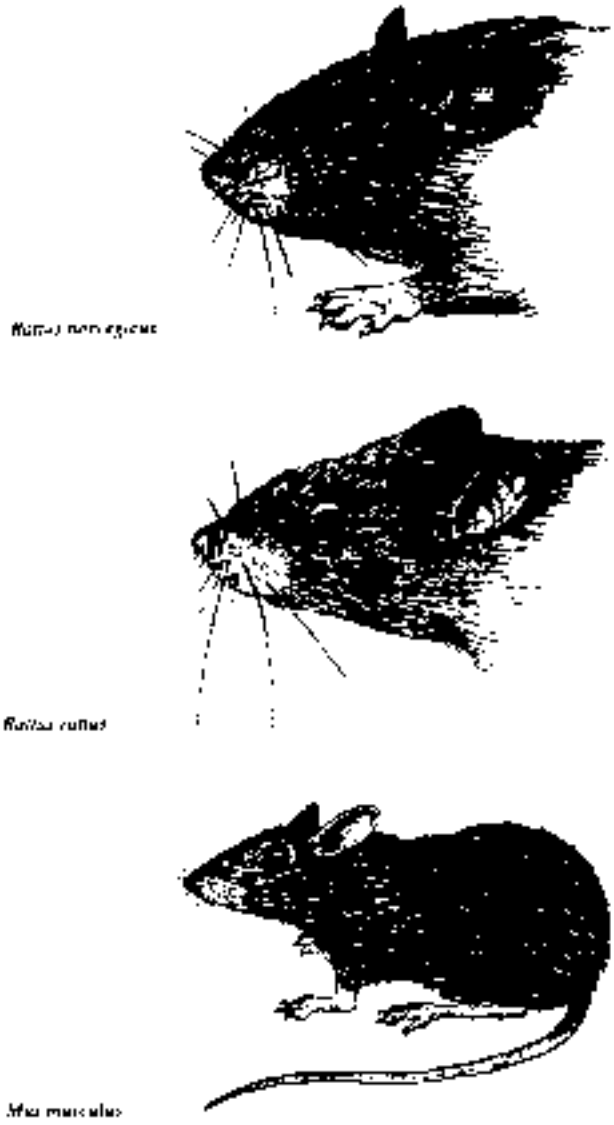
I roditori

La presenza dei roditori nei depositi degli Archivi di Stato, in particolare, è un fenomeno abbastanza frequente ed è stato riscontrato chiaramente da un'indagine effettuata nell'anno 1993 dal laboratorio di biologia del Centro di fotoriproduzione, legatoria e restauro [1]. Al questionario inviato ai 95 Archivi di Stato italiani per avere informazioni sul biodeterioramento dei depositi e, quindi, anche sulla presenza dei roditori, hanno risposto ottantotto Archivi di Stato dando informazioni relative a centoquarantaquattro sedi archivistiche (ripartite in sedi principali, sedi distaccate, sezioni di archivio); su quarantuno di esse (35%), è stata accertata la presenza della popolazione murina.

I roditori che possono essere presenti nei depositi archivistici (fig. 1) sono:
- *Mus musculus* (topolino delle case);
- *Rattus rattus* (ratto dei tetti o ratto nero);
- *Rattus norvegicus* (ratto delle fogne).

La conoscenza della loro biologia e del loro comportamento è indispensabile per risolvere le problematiche ad essi legate. *Mus musculus* è il più piccolo delle tre specie. Il colore del pelo è marrone-grigio dorsalmente e un po' più chiaro ventralmente. Può raggiungere i 30 grammi di peso e i 20 cm di lunghezza (compresa la coda, lunga quanto il corpo più la testa). È onnivoro e vive prevalentemente nelle abitazioni dell'uomo. La femmina si riproduce durante tutto l'anno e la gestazione dura 20-21 giorni, al termine della quale nascono dai 6 ai 7 piccoli, eccezionalmente 10-13. La maturità sessuale viene raggiunta all'età di 2-3 mesi. Vive generalmente un anno. Costruisce i nidi all'interno dei mobili, nelle imbottiture delle poltrone, all'interno di grossi volumi, in cassetti chiusi, utilizzando il materiale che trova nell'ambiente, come stracci, resti di carta rosicchiata, frammenti di materiale plastico. È attivo soprattutto di not-

[1] *Il biodeterioramento nei depositi degli Archivi di Stato. Indagine sullo stato di conservazione del materiale archivistico,* in «Rassegna degli Archivi di Stato», LVII (1997), pp. 96-105.



1. Roditori reperibili nei depositi archivistici. (Scirocchi A., 1988)

te, muovendosi molto rapidamente; può spiccare salti, fino a 30 cm, ed è un ottimo arrampicatore. Vive in gruppi familiari e delimita il territorio con l'urina; generalmente ogni individuo utilizza un'area di pochi metri quadrati che esplora costantemente e che dista 10-15 metri dalla tana.

Rattus rattus può raggiungere i 40 cm di lunghezza (compresa la coda, lunga più del corpo insieme alla testa) e un peso massimo di 250 grammi; ha una colorazione variabile dal grigio al nero, è onnivoro. È un ottimo arrampicatore e può effettuare salti fino ad 1,5 metri; frequenta le zone più alte e più asciutte delle abitazioni, dei magazzini, delle stalle dove costruisce il nido in anfratti del muro o sulle travature dei tetti; allo stato selvatico, nelle aree litorali, vive sugli alberi dove costruisce voluminosi nidi con foglie secche o detriti vegetali; di rado scava tane. In ogni caso, preferisce luoghi asciutti. Ha un habitat con un range di circa 100 metri. Tende a vivere in aggregazioni di origine familiare. Le femmine si accoppiano 3-5 volte l'anno e dopo una gestazione di 24 giorni nascono generalmente dai 6 agli 8 piccoli. La maturità sessuale viene raggiunta a 3 mesi di età. Vive circa quattro anni.

Rattus norvegicus o ratto di fogna è la specie di maggior dimensione potendo raggiungere un peso corporeo di 500 grammi e una lunghezza di 45 cm (compresa la coda, lunga meno del corpo insieme alla testa) con una colorazione variabile dal bruno rossastro al grigio scuro; è onnivoro e infesta soprattutto i piani bassi, gli interrati, le fogne e le cantine. Contrariamente al precedente è in grado di nuotare molto bene; scava gallerie sotto terra, dove costruisce il nido, vicino a corsi d'acqua. Le tane possono essere profonde più di mezzo metro. Vive in gruppi anche numerosi e dimostra una forte territorialità. È prevalentemente notturno, molto mobile ed esplora costantemente l'ambiente che circonda il nido; gli individui avvistati di giorno sono quasi sempre esemplari di basso rango; ha un habitat con un range di circa 500 metri. La femmina si riproduce circa sei volte l'anno e dopo una gestazione di 22-24 giorni genera dagli 8 ai 12 piccoli. La maturità sessuale viene raggiunta dopo i tre mesi. La durata della vita è in media quattro anni.

Il problema murino nei depositi archivistici presenta due aspetti: il primo riguarda il deterioramento del materiale e il secondo riguarda le possibili infezioni che i roditori possono causare al personale che frequenta l'ambiente archivistico.

Poiché i Muridi costruiscono le tane con i materiali reperiti nell'ambiente (carta, stoffa, buste di plastica, etc.), essi trovano negli archivi il materiale che può essere utilizzato per tale scopo. Infatti, anche se riescono a metabolizzare la cellulosa, utilizzano i materiali principalmente per la costruzione del nido. Le scaffalature lignee e i volumi danneggiati dai roditori appaiono con caratteristiche morsicature riconoscibili per il taglio netto degli incisivi che sono ad

accrescimento continuo, anche un centimetro al mese. Il materiale, deteriorato in tal modo, risulta danneggiato irreparabilmente. Un ulteriore danno è provocato dall'urina che, sulla carta, determina macchie giallastre.

I roditori e, in particolare i ratti, sono in grado di dffondere varie malattie: le popolazioni di *Rattus rattus* sono regolarmente infestate da pulci e *Rattus norvegicus*, frequentando le fogne, è in grado di diffondere facilmente microrganismi patogeni.

I ratti, inoltre attraverso l'urina possono diffondere la leptospirosi, una malattia infettiva caratterizzata da febbre, ittero ed emorragie e trasmessa da *Leptospira ictero-haemorrhagiae*. Questa spirocheta può vivere nei tubuli renali dei roditori e viene eliminata attraverso le urine: quando raggiunge l'acqua o il terreno umido può sopravvivere per un certo tempo.

Tra le malattie trasmissibili si possono inoltre citare quella di Lyme, il tifo murino, la febbre bottonosa. Tali infezioni vengono trasmesse all'uomo dalla puntura di artropodi (zecche o pulci a seconda della malattia) che hanno punto ratti infetti.

I roditori sono animali notturni e quindi difficili da vedere; per evidenziarne la presenza è importante saper individuare i vari indici di presenza: rosicchiature, escrementi, impronte, passaggi, tane. Le prime sono facilmente riconoscibili dai segni dei denti sia sui documenti che sulle scaffalature lignee; quelle dei topi sono più piccole rispetto a quelle dei ratti. Gli escrementi variano secondo l'età e la specie mentre il colore varia in seguito all'alimentazione, ma generalmente hanno una colorazione scura. Quelli di *Rattus norvegicus* sono di circa 18 mm di lunghezza, hanno estremità arrotondate e forma incuneata; quelli di *Rattus rattus* hanno una lunghezza di 12 mm con estremità appuntite e forma diritta. Gli escrementi di *Mus musculus* sono molto più piccoli (circa 2 mm) con le estremità affusolate. La quantità e la freschezza danno informazioni sull'entità dell'infestazione e sul periodo in cui sono stati deposti.

Le impronte rilevabili su superfici polverose sono identificabili per le quattro dita della zampa anteriore e le cinque di quella posteriore; possono essere evidenziate con una polvere (gesso, talco, etc.) distribuita ai bordi perimetrali dei locali, abituali zone di passaggio. Dalla loro frequenza si possono trarre informazioni sulla densità della popolazione. Generalmente dove si rileva la presenza di impronte è possibile osservare anche degli escrementi.

I passaggi sono spesso individuabili, poiché tali animali percorrono sempre gli stessi tragitti; di conseguenza lasciano un'impronta scura sui muri, dovuta al grasso della pelliccia. Tali vie di transito costituiscono una precisa indicazione sul conseguente posizionamento di esche o trappole. Per ciò che riguarda l'identificazione mediante il ritrovamento dei nidi e delle tane, il *Rattus norvegicus* nidifica all'interno di tane costruite solitamente al di fuori dell'edifi-

cio ed articolate in gallerie ipogee o sotto materiale di rifiuto accumulato. I nidi del *Mus musculus* possono essere scoperti soprattutto quando si rimuovono imballaggi, faldoni o volumi da tempo accatastati. Il *Rattus rattus* generalmente non nidifica e usa rifugi già esistenti fra le strutture di legno e quelle in muratura.

I volatili

Meno frequenti nei depositi archivistici, ma comunque da citare, sono gli uccelli.

La fauna ornitica sinantropica è costituita da:

- *Sturnus vulgaris* - storno
- *Passer domesticus* - passero
- *Columba livia* - piccione.

Questi uccelli convivono con l'uomo e arrecano danni, con i loro escrementi, soprattutto ad edifici e a monumenti situati all'aperto, casualmente, però, possono entrare negli edifici e danneggiare, quindi, l'interno di ambienti. Tra le specie sopracitate, il piccione è il volatile che può essere più frequentemente riscontrabile nei depositi archivistici, anche grazie all'abitudine di nidificare nei sottotetti, e passare, quindi facilmente attraverso finestre lasciate erroneamente aperte. Gli archivi interessati a questo tipo di problematica sono, chiaramente, quelli situati in città in cui la densità della popolazione di tale specie è molto elevata.

I piccioni costruiscono i nidi utilizzando fili d'erba e rametti,depongono 1-2 uova che covano per 2-3 settimane; i piccoli vengono alimentati per circa 5 settimane con cibo predigerito. La deposizione delle uova avviene durante l'allevamento della covata precedente e quindi le generazioni si susseguono senza interruzione, con una piccola stasi nel periodo invernale. La durata della vita può superare i quindici anni.

Tali uccelli, come i roditori, possono causare danni direttamente ai supporti conservati nei depositi ma possono anche provocare danni di tipo igienico-sanitario al personale che frequenta i locali. Il danneggiamento diretto è causato principalmente dagli escrementi depositati sui documenti. Le deiezioni, infatti, sono ricche di acidi organici contenenti solfati, nitrati, fosfati che, reagendo, corrodono il substrato. Le ife fungine prodotte dai microfunghi che si sviluppano sugli escrementi, oltre al deterioramento chimico producono un danno meccanico in quanto penetrano nella microporosità del supporto (fibre della carta). I microfunghi attirano, inoltre, insetti che si nutrono di essi, come gli Psocotteri. Questi insetti, detti comunemente pidocchi dei libri, possono, a loro volta, danneggiare i documenti, provocando erosioni superficiali.

L'altro aspetto negativo legato alla presenza degli uccelli all'interno di ambienti di deposito è costituito dal fatto che popolazioni in precario stato di salute possono essere portatrici di alcune malattie trasmissibili all'uomo. Si conoscono circa una quarantina di malattie che interessano la specie umana e gli animali domestici. Le più comuni sono l'Aspergillosi, la Candidosi, la Clamidosi, la Coccidiosi, la Salmonellosi. Gli agenti infettanti sono generalmente trasmessi e diffusi attraverso gli escrementi che, quando si seccano, si suddividono in piccole particelle disperse nel pulviscolo atmosferico che può essere inalato, determinando l'infezione. D'altra parte i piccioni portano spesso frammenti di escrementi tra le dita delle zampe e, spostandosi, diffondono i germi patogeni, con estrema facilità, ovunque si posino. I piccioni, inoltre, hanno spesso ectoparassiti, quali ad esempio la zecca *Argas reflexus* e i pidocchi *Columbicola columbae* e *Lipeurus columbae*. Tali artropodi provocano, attraverso la puntura, reazioni flogistico/tossiche e allergiche di varia intensità. Le zecche sono anche riconosciute tra i vettori biologici più efficienti, in grado di trasmettere vari microrganismi patogeni. Depositi archivistici frequentati anche occasionalmente da questi uccelli possono ospitare, in particolare sui davanzali delle finestre, zecche che hanno abbandonato l'ospite.

Argas reflexus

Le femmine di questa zecca depongono le uova dopo ogni 5-50 giorni, a seconda delle condizioni ambientali,, dopo il pasto di sangue, nelle crepe e nelle fessure di muri o pavimenti o in altre strutture in muratura o legno. Dopo circa tre settimane, dalle uova fuoriescono le larve esapodi che si mettono subito alla ricerca dell'ospite per alimentarsi. In genere si fissano sotto le ali dei volatili e vi permangono 5-10 giorni, nutrendosi di sangue. Ultimato il pasto, cadono in terra e si mutano in ninfa. Prima di raggiungere lo stadio adulto, compiono 3-4 mute durante ognuna delle quali si nutrono almeno una volta; impiegano circa 2 settimane per raggiungere ogni stadio di ninfa. In questo stadio ricercano l'ospite durante la notte e si nutrono di sangue per 1-2 ore. Diventati adulti, si cibano, sempre di notte, in media ogni 30 giorni se c'è disponibilità di nutrimento; in questo stadio assumono il cibo velocemente, impiegando 1-2 minuti. A digiuno l'adulto misura dai 5 agli 8 mm e dopo il pasto perde la forma appiattita dorso-ventrale e assume la forma rigonfia. Le larve possono vivere senza nutrirsi sino a 3 mesi, mentre le ninfe e gli adulti anche 5-6 anni. *Argas reflexus* è parassita obbligato dei piccioni, per l'accrescimento della popolazione; in assenza di volatili può pungere i mammiferi e determinare reazioni flogistico/tossiche e allergiche. Nel caso in cui siano affetti da microrganismi patogeni possono inoltre trasmettere varie malattie.

I nidi degli uccelli costituiti da ogni materiale disponibile nell'ambiente quale piume, tessuti, carta etc. e gli stessi resti organici lasciati nei nidi attirano una entomofauna che può penetrare all'interno dei depositi e danneggiare il materiale; il danno può essere maggiore se esistono, nelle immediate vicinanze, prese d'aria per la ventilazione o per impianti di condizionamento che possono facilitare la diffusione di uova di insetti o acari.

La causa principale del notevole incremento demografico dei colombi, è da imputare principalmente all'intervento dell'uomo; infatti essi reperiscono il cibo tra i rifiuti urbani o direttamente dall'uomo e, in questo modo vengono alterati i meccanismi di selezione naturale che agiscono come elementi di regolazione della popolazione.

ELENA RUSCHIONI

BIBLIOGRAFIA SUI RODITORI

U. AGRIMI - A. MANTOVANI, *Patogeni trasmessi dai roditori infestanti Atti del convegno Istituto Superiore di Sanità "Aspetti tecnici, organizzativi ed ambientali della lotta antimurina" (rapporti ISTISAN 96/11),* Roma 1996.
G. MAGAUDDA, *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Roma, Borgia - ENEA, 1994.
G. MARINUCCI, *Il problema murino negli archivi*, in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*, Roma, UCBA, 1989, pp. 127-133 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, n. 56).
Il biodeterioramento nei depositi degli Archivi di Stato. Indagine sullo stato di conservazione del materiale archivistico, in «Rassegna degli Archivi di Stato», LVII (1997), pp. 96-105.
A. SCIROCCHI, *Guida alla disinfestazione*, Roma, Casa Editrice Scientifica Internazionale, 1988.
L. SUSS, *Gli intrusi - guida di entomologia urbana*, Bologna, Edizioni Agricole, 1990.
P.G. TURILLAZZI, *Ecologia ed etologia di ratti e topi*, in *Convegno Istituto Superiore di Sanità "Aspetti tecnici, organizzativi ed ambientali della lotta antimurina"*, *(rapporti ISTISAN 96/11)*, Roma 1996.

BIBLIOGRAFIA SUI VOLATILI

C. GENCHI, *Aspetti sanitari legati alla presenza del colombo (Columba livia forma domestica) nelle aree urbane*, *Igiene Alimentare e Ambientale,*1998, anno 7, n. 1, pp. 27-34.
G. MAGAUDDA, *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Roma, Borgia - ENEA, 1994.
L. SANTINI, *Vertebrati sinantropici e loro controllo. Uccelli* in *Entomologia urbana e sanità ambientale* a cura di G. DOMENICHINI e A. CROVETTI, Torino, UTET, 1989.
A. SCIROCCHI, *Il controllo della fauna ornitica sinantropica. Igiene e ambiente*, 1994*,* anno 3, n. 2.
C. SORLINI, *La presenza dei colombi nelle città e i rischi per i manufatti artistici*, *Disinfestazione*, 1989, anno 6, n. 4, pp. 37-38.

Il biodeterioramento dei supporti archivistici

Introduzione

I documenti su carta e pergamena costituiscono la maggior parte dei fondi archivistici conservati negli Archivi di Stato italiani; accanto a questi supporti tradizionali, sono anche presenti stampe e lastre fotografiche, pellicole e microfilm, che possono essere soggetti al biodeterioramento.

Nella tabella sottostante troviamo elencati i principali composti organici che costituiscono i supporti archivistici presenti nei nostri archivi.

Principali composti organici costituenti i supporti soggetti a degrado	
Cellulosa	Carta
Collagene, cheratina, elastina	Pergamena, cuoio
Amido, gelatina, colofonia	Collanti
Gelatina, amido, caseina	Adesivi
Tannini, gomma arabica, albume d'uovo, gelatina	Inchiostri
Cellulosa, gelatina, albumina, amido, nitrato di cellulosa, acetati di cellulosa, poliesteri	Fotografie

Il deterioramento è dovuto a svariati processi biologici che determinano modificazioni del substrato; esso avviene attraverso processi di assimilazione delle sostanze utilizzate ai fini nutrizionali e produzione di sostanze acide o alcaline e di pigmenti.

Il biodeterioramento si può verificare a causa di vari fattori, anche concomitanti, che si possono brevemente riassumere in:

- valori di umidità relativa e temperatura non idonei;
- presenza di inquinanti biologici nell'atmosfera;
- condizioni errate di illuminazione;
- scarsa ventilazione degli ambienti di conservazione.

I danni biologici sono prevalentemente causati da batteri e microfunghi e da

alcune specie di insetti che ben si sviluppano in tali condizioni. I principali biodeteriogeni dei materiali archivistici sono elencati nelle tabelle 2, 3 e 4.

Nel pulviscolo atmosferico sono presenti inquinanti chimici, spore e uova di insetti, che trasportate dalle correnti d'aria, possono depositarsi sui documenti.

Le condizioni di temperatura e umidità sono i fattori che influenzano maggiormente l'attività vitale di tutti i microrganismi, nonchè di quella degli insetti. L'attività metabolica della maggior parte dei biodeteriogeni dei documenti è infatti più intensa quando la temperatura è compresa tra i 20℃ e i 30℃ e quando l'umidità relativa dell'aria è superiore al 65%.

Un cenno meritano anche i roditori che arrecano danni principalmente alla carta e al cartone utilizzando questi materiali per la costruzione di nidi.

La carta

La carta, materiale di origine vegetale, costituita principalmente da cellulosa [1], rappresenta la fonte primaria di carbonio per molti microrganismi ed organismi eterotrofi. Tra le fibre della carta, nella pasta-cartaria e nel materiale di collatura [2], sono presenti germi allo stadio vitale che in alcune condizioni sono in grado di produrre alterazioni. Spesso la carta non è il solo materiale presente in un documento, infatti numerose altre sostanze organiche come adesivi, colle animali o vegetali, inchiostri, pigmenti possono contribuire a favorirne il deterioramento, costituendo una fonte aggiuntiva di nutrimento per numerose specie microbiche ed entomologiche.

Il danno più comune arrecato ai documenti cartacei è dovuto principalmente ai microfunghi cellulosolitici e cioè a quei microrganismi che hanno la capacità di utilizzare come substrato nutrizionale la cellulosa e di scinderla grazie ad un gruppo di enzimi chiamati, complesso della cellulasi. Questi enzimi attraverso una serie di reazioni di idrolisi [3] spezzano i legami della molecola della cellulosa, con formazione di glucosio come prodotto finale.

L'attacco microbico parte dall'attivazione di spore o conidi [4] che rimangono

---

[1] Polisaccaride (formato da carbonio, idrogeno e ossigeno). La cellulosa insieme a lignina, emicellulose, pectina, amido, zuccheri, grassi, ecc. è il principale componente delle pareti cellulari dei tessuti vegetali.

[2] Il trattamente di collatura serve per rendere scrivibile la carta.

[3] L'idrolisi è una reazione chimica di scissione di un composto operata dall'acqua.

[4] Il conidio è la spora che viene prodotta nella fase asessuale dagli Ascomiceti, Basidiomiceti e dai Funghi Mitosporici.

depositati sui supporti anche per molti anni, in uno stadio latente, disidratandosi e sopravvivendo in questa inattività metabolica fino a quando si determinano condizioni ambientali idonee al loro sviluppo.

Le probabilità che le spore tornino alla stato vegetativo crescono in maniera significativa quando i valori dell'umidità relativa superano il 65%, quando la temperatura è compresa tra 20℃ e 30℃ e quando il contenuto di acqua [5] del documento supera il 10%. La condizione essenziale comunque perchè tale attacco si verifichi, è che i livelli di U.R. rimangano elevati per un periodo di tempo tale da consentire al substrato, una sufficiente acquisizione di acqua, indispensabile alla germinazione delle spore [6].

Il conidio contiene una piccola quantità di nutrienti endogeni che permettono solamente la sua germinazione; l'ifa [7] si sviluppa nel momento in cui il conidio germinato può assorbire nutrienti esogeni come zuccheri semplici, aminoacidi e acidi grassi. In mancanza di composti elementari, i microfunghi possono rompere, mediante enzimi specifici, i complessi biochimici del substrato e utilizzare dunque la cellulosa, digerendola.

I diversi tipi di carta contengono oltre al costituente principale, la cellulosa, altri tipi di nutrienti metabolizzati dai diversi agenti biologici. La lignina ad esempio, presente in diverse percentuali che dipendono dai trattamenti termici e chimici di purificazione, è molto resistente all'attacco microbico perché è un polimero [8] molto complesso e non facilmente idrolizzabile. Solo alcuni Basidiomiceti metabolizzano bene tale sostanza, ed alcune specie di Attinomiceti [9] che sono in grado di scinderla solo in parte. La presenza dunque di lignina in alcuni tipi di carta ostacola l'insorgenza di infezioni perché è meno idrolizzabile dai microfunghi.

---

[5] Il contenuto di acqua presente in un materiale viene indicato col nome di water activity (aw).

[6] La germinazione delle spore è un fenomeno che richiede molta energia, questa proviene in larga misura dalle ossidazioni di carbonio, zuccheri e polialcool immagazzinati come materiali di riserva nella spora. La fase di quiescenza della spora, cioè la fase in cui sussiste una cessazione dello sviluppo, può essere indotta da vari fattori come: la mancanza di una sufficiente umidità, la temperatura troppo bassa o troppo alta, la mancanza di nutrienti esterni, i valori di pH estremi.

[7] L'ifa è la struttura fondamentale dei funghi, ha la forma di un filamento cilindrico di colore e dimensioni molto variabili.

[8] In chimica organica, il polimero è una successione di tanti monomeri, o unità tutte uguali, che conferiscono al composto un elevato peso molecolare.

[9] Gli Attinomiceti sono organismi eterotrofi con strutture pluricellulari filamentose che costituiscono un micelio. Per questo e per il fatto che formano colonie, assomigliano ai funghi; per le loro dimensioni somigliano invece ai batteri.

I principali microfunghi che degradano il materiale cartaceo sono: i Deuteromiceti con *Alternaria, Aspergillus, Fusarium, Penicillium, Stachybotrys, Stemphylium, Trichoderma, Tricothecium e Ulocladium;* gli Ascomiceti con *Chaetomium;* gli Zigomiceti con *Mucor* e *Rhizopus.*

L'attacco da parte di questi microorganismi sulla carta si risolve per lo più in maculature e scolorimenti degli inchiostri, in erosioni e infragilimento del supporto. Le alterazioni cromatiche sono dovute alla qualità della carta, al grado di umidità relativa dell'ambiente, all'età dell'infezione (fig. 1).

Le macchie recenti spesso vengono trascurate in quanto non sono facilmente visibili, infatti i conidi che hanno appena germinato appaiono come ciuffi lanuginosi con andamento parallelo che si evidenziano solo in controluce. Le macchie più datate sono irregolari e si riconoscono generalmente per il loro caratteristico colore ruggine; le macchie circolari con una superficie polverosa sono dovute a singoli conidi che si sviluppano e producono nuovo micelio.

Le macchie di forma rotondeggiante o irregolare possono essere isolate, ricoprire delle superfici più ampie e presentare varie colorazioni; la forma può variare a seconda delle diverse specie e dei vari fattori che influiscono sul loro sviluppo. Spesso macchie piuttosto grandi che apparentemente sono da attribuire ad un'unica vegetazione, in realtà sono costitute da piccole macchie che confluiscono. La forma delle macchie può essere rotondeggiante, ovoidale oppure allungata.

Per quanto riguarda il colore delle macchie, questo può variare a seconda delle diverse specie microbiche; può dipendere dal tipo di pigmento prodotto, ma anche dalla composizione chimica del substrato, dalla presenza di elementi metallici, dalla presenza di altre specie microbiche e da vari fattori ambientali. Il microfungo può produrre pigmenti [10] il cui colore può variare a seconda delle condizioni presenti nell'ambiente o a seconda delle proprietà della carta come: il pH, la presenza di sostanze organiche, la presenza di metalli quali ferro, rame, ecc. I pigmenti possono essere accumulati nelle ife o nei conidi oppure diffondere nel substrato. I microfunghi che producono pimenti diffusibili come *Chaetomium*, *Myxotrichum*, *Aspergillus*, *Stachybotrys* e *Alternaria,* determinano macchie con una zona centrale dovuta alla vegetazione e una zona periferica di colore diverso dovuta al pigmento. Nel caso di specie che non producono pigmenti diffusibili come alcuni *Chaetomium* e *Cladosporium*, la macchia è più limitata ed è dovuta essenzialmente alla crescita vegetativa.

---

[10] Il pigmento è una sostanza che impartisce colorazione al supporto. Numerosi sono i pigmenti prodotti dai funghi e possono essere di diversa natura.

Il bordo delle maculature può avere un limite netto, come ad esempio in colonie di *Myxotrichum* e *Chaetomium,* oppure può essere frangiato o lobato in presenza di colonie di *Stachybotrys*, *Dematium* e *Cladosporium.*

Nei materiali fibrosi, come appunto la carta, se la crescita fungina ha superato la parte superficiale grazie alla digestione delle fibre da parte dei microfunghi, la macchia si può presentare come una depressione. Il maggiore danno che comunque i microfunghi arrecano alla carta, è l'alterazione della cellulosa, dovuta all'azione di enzimi specifici che determinano la perdita delle sue proprietà meccaniche tanto che la carta assume un aspetto feltroso, diviene fragile e tende a sbriciolarsi.

Un altro tipo di alterazione è quella che avviene a carico degli inchiostri da parte di alcuni *Aspergillus* e *Penicillium*. Questi microfunghi provocano l'idrolisi dei gallotannati [11] negli inchiostri, mediante la produzione di un enzima chiamato tannasi, con conseguente scolorimento degli stessi.

La degradazione provocata dai batteri si manifesta per lo più sulle carte antiche che presentano bassi valori di acidità. Varie specie sono in grado di solubilizzare la cellulosa con azioni idrolitiche (cellulolisi), formando glucosio che viene di nuovo metabolizzato e trasformato in sostanze di aspetto mucoso. La loro attività si manifesta soprattutto quando l'umidità relativa è superiore all'85%.

Tra i principali batteri cellulosolitici troviamo: gli Schizomiceti come *Pseudomonas* e *Cellulomonas*, entrambi batteri aerobi polifagi che producono deboli attacchi alla cellulosa e *Cellvibrio* che possiede invece una azione più specifica; questi batteri formano macchie colorate, il loro pH di sviluppo è vicino alla neutralità e la loro temperatura ottimale di crescita è compresa tra i 28 e i 30 ℃; i Mixobatteri con *Cytophaga* e *Sporocitophaga* che hanno un pH di sviluppo tra 6 e 8.5 e danno origine a colonie di vario colore che assumono dopo breve tempo consistenza mucosa e producono trasparenza al supporto cellulosico; gli Attinomiceti, con *Streptomyces* e *Nocardia.*

Si ritiene anche che i batteri producendo emicellulose e altri prodotti facilmente attaccabili, sarebbero in grado di favorire lo sviluppo dei microfunghi; molte specie cellulosolitiche vengono considerate come agenti secondari su cui altri microrganismi hanno già iniziato l'opera di degradazione.

---

[11] I gallotannati si ritrovano nelle piante verdi e derivano dalle noci di galla, dal legno e dalla corteccia delle querce, del castagno e di altri alberi. I gallotannati sono i composti di base nella preparazione degli inchiostri tannici, i quali costituiscono i prodotti di reazione tra l'acido tannico e gallico e il sale di ferro.

L'azione dei batteri si rivela con la formazione di macchie variamente colorate (ocra, giallo o verde) ed estese che possono dare origine a erosioni. *Cellvibrio* produce macchie giallo e ocra, *Cellfalcicula* produce piccole macchie verdi, *Cytophaga* e *Sporocitophaga* producono trasparenza al supporto cellulosico.

Anche alcuni batteri, come i microfunghi, producono pigmenti, la cui formazione dipende dal pH del substrato, dalla luce e da altri fattori; in alcuni casi sembra che tali pigmenti siano prodotti intermedi del metabolismo, in altri sembra che vengano prodotti per espletare la funzione respiratoria, o per protezione nei confronti della luce.

Un tipo di alterazione molto comune sulla quale sono stadi compiuti vari studi, sono le macchie di color ruggine indicate comunemente con il nome di "foxing". Questo tipo di macchie presenta in genere dimensioni limitate con margini netti o frastagliati, spesso puntiformi, il cui colore va dal bruno rossiccio, al bruno, al giallastro. Alcuni studi compiuti, hanno mostrato la presenza di concentrazioni elevate di ferro e la presenza di funghi appartenenti al genere *Aspergillus* e *Penicillium;* il pigmento rosso sarebbe un prodotto della decomposizione della cellulosa, e si potrebbe concentrare proprio nelle particolari zone che vengono rese più igroscopiche dall'azione di tali microrganismi. Si è visto che il foxing non si diffonde quasi mai su carte con elevato contenuto di pasta meccanica [12], e su carte che presentano alterazioni cromatiche di origine microbica. Le carte cosìdanneggiate tendono a non infragilirsi. La causa comunque di questo fenomeno non è stata ancora chiarita sebbene alcuni Autori pensino ad una concomitanza di fattori sia chimici che biologici (fig. 2).

Un danno molto frequente che si verifica in seguito ad eventi come inondazioni e allagamenti, è il consolidamento dei volumi in blocchi dovuto all'azione di alcuni microfunghi e batteri che degradando la cellulosa originano oligosaccaridi con proprietà mucose e metaboliti di natura viscosa (fig. 3).

Anche gli insetti contribuiscono in maniera importante al deterioramento del materiale cartaceo, utilizzando come fonte per il loro nutrimento i vari materiali che fanno parte del documento, come adesivi e colle di origine vegetale e animale. I loro danni vanno da piccole erosioni a escavazioni profonde o addirittura a tunnel come nel caso delle termiti. Le principali specie che attaccano la carta sono:

---

[12] Le paste meccaniche si ottengono utilizzando il legno. Queste paste prodotte ancora oggi e la lignina in esse presente emette delle sostanze chimiche in grado di deteriorare la carta; rende però difficile l'attacco da parte dei microrganismi sulla cellulosa, perché questi per depolimerizzarla devono distruggere i legami esistenti.

- Coleotteri Anobidi, che scavano gallerie tortuose a sezione circolare, danneggiando la carta e le colle d'amido; i Coleotteri Lictidi che producono danni simili agli Anobidi, e in misura minore i Coleotteri Dermestidi, che creano perforazioni e gallerie (fig. 4);
- Tisanuri con il *Lepisma saccharina* (pesciolino d'argento) che si nutre sia dei materiali contenenti amido come gli adesivi di origine vegetale, sia della carta (preferisce quella di pura cellulosa), creando piccole erosioni superficiali a contorno irregolare (fig. 5);
- Blattoidei producono erosioni superficiali a margini irregolari;
- Isotteri con il *Reticulitermes lucifugus* che divora tutto ciò che è costituito da cellulosa, scavando intricati camminamenti che determinano la distruzione totale del materiale; creano voragini a forma di cratere o erosioni profonde;
- Psocotteri con il *Liposcelis divinatorius* che si nutre di colla di farina, di carta e dei microfunghi presenti in essa, producendo corrosioni minime e limitate alla parte dove c'è un maggiore quantitativo di adesivo.

La pergamena e il cuoio

La pergamena deriva dalla lavorazione della pelle di pecora o di capra, utilizzando dopo operazioni chimiche e meccaniche, lo strato intermedio e cioè il derma; essa viene lavorata fino a diventare una membrana liscia e traslucida.

La componente primaria della pergamena è il collagene,[13] oltre a questo sono presenti anche altre proteine, come la cheratina [14] e l'elastina [15], che ne fanno parte insieme ad albumine [16], globuline [17] e lipidi [18]; tutte queste sostanze sono soggette a deterioramento biologico.

Durante le operazioni di fabbricazione, alcuni trattamenti depolimerizzano il collagene aumentandone la degradabilità; anche condizioni ambientali sfavorevoli come l'aumento della temperatura, le variazioni dell'umidità relativa e l'esposizione ai raggi ultravioletti, nonché la presenza di sostanze acide o alcaline possono ulteriormente favorire la degradazione della pergamena.

---

[13] Proteina fibrosa del tessuto connettivo degli animali superiori.
[14] Proteina fibrosa di derivazione ectodermica.
[15] Proteina del tessuto elastico dei legamenti.
[16] Proteina animale di varia origine (uovo, siero, sangue, latte).
[17] Proteine molto diffuse nelle cellule animali e vegetali.
[18] Gruppo di sostanze organiche costituite da carbonio, idrogeno e ossigeno insolubili in acqua e solubili nei solventi organici.

I biodeteriogeni della pergamena sono microrganismi proteolitici sia batteri che microfunghi; principalmente l'opera di degradazione è attuata dai batteri che possiedono enzimi specifici, collagenasi, in grado di scindere mediante idrolisi le proteine della pergamena, arrivando anche a spezzarle. I microfunghi si sviluppano in maniera particolare a spese degli ammorbidenti che sono stati aggiunti per renderla elastica.

Il processo di degradazione di un materiale igroscopico come la pergamena, si verifica quando i valori igrometrici ambientali superano il 65% e quando il contenuto d'acqua supera il 15%.

I microrganismi proteolitici metabolizzano gli aminoacidi costituenti il collagene e provocano alterazioni alla struttura della fibra, con conseguenti modificazioni delle proprietà fisiche e chimiche.

Le alterazioni microbiche su pergamene antiche, sono caratterizzate da macchie rosse o violacee, nucleate, con alone periferico. Nelle aree più danneggiate la pergamena diviene ruvida, assume una colorazione diffusa e un aspetto poroso simile a carta da filtro e talvolta appare perforata.

I principali microfunghi che possono attaccare soprattutto le pergamene antiche sono: i Deuteromiceti e gli Ascomiceti con: *Cladosporium*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium* e *Trichoderma*.

I batteri che mostrano attività proteolitica sono principalmente: *Clostridium*, *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas,* che producono erosioni, macchie, variazioni delle caratteristiche strutturali e rammollimenti. Anche alcuni Attinomiceti come *Serratia marcescens* e *Nocardia* sp. sono in grado di attaccare le sostanze proteiche della pergamena producendo chiazze bianche e perdita di resistenza meccanica.

In seguito all'attacco microbico la pergamena può presentare un aspetto a volte poroso, a volte traslucido, può risultare assottigliata o addirittura liquefatta nei punti di attacco. Le alterazioni consistono in erosioni, macchie e decolorazioni.

Anche la pergamena moderna è soggetta all'attacco microbico. I microfunghi provocano alterazioni rosse e violacee con caratteristiche simili a quelle che si riscontrano nelle pergamene antiche.

La pelle è molto simile alla pergamena. Il trattamento per la trasformazione della pelle grezza in cuoio è la concia, che serve a rendere la pelle non più putrescibile e impermeabile, ma tale da conservare la morbidezza e la flessibilità. I processi di concia prevedono l'impiego di vari metodi e quello al cromo è il più utilizzato.

Principalmente la degradazione di tale materiale è operato dai microfunghi come *Aspergillus* e *Penicillium* che danno origine a macchie di vario tipo e di diversa colorazione e induriscono la pelle fino a farle perdere l'elasticità.

L'attacco batterico si evidenzia maggiormente nelle pelli non conciate, sempre in presenza di una elevata umidità relativa.

Le pelli che hanno subito il processo della concia risultano più resistenti, soprattutto quelle che sono state trattate con il cromo, possono però essere degradate dai microfunghi, questo perché dopo la concia la pelle ha un pH acido (3-5), che favorisce lo sviluppo microbico più di quello batterico.

Gli insetti che danneggiano i materiali a base di cellulosa occasionalmente deteriorano i materiali proteici, infatti spesso l'attacco avviene mentre queste specie sono alla ricerca di sostanze più appetibili. L'attacco entomologico è prevalentemente dovuto a:

- Coleotteri Dermestidi, che frequentemente arrecano danni al cuoio e alla pergamena producendo perforazioni irregolari e gallerie superficiali;
- Blattoidei con le blatte che si nutrono della pergamena producendo erosioni irregolari;
- Psocotteri con il *Liposcelis divinatorius* la cui fonte di nutrimento è rappresentata dai materiali di origine animale e dalla flora microbica presente sulla pergamena;
- T isanuri che producono erosioni superficiali;
- Isotteri che determinano estese erosioni.

Le fotografie

Le fotografie rappresentano un particolare tipo di documento, infatti sono costituite da diversi materiali, sia organici che inorganici; e naturalmente è il materiale organico quello più suscettibile all'attacco biologico.

Le fotografie sono formate da un supporto e da un legante; il legante consente ai sali d'argento (sostanza sensibile alla luce) di essere depositati sul supporto (carta, vetro, plastica, ecc.), in modo che la luce agendo sui cristalli dell'emulsione [19], ne provochi la rivelazione, e cioè la trasformazione dell'immagine invisibile in visibile.

I processi di biodeterioramento delle fotografie possono coinvolgere sia una parte di esse sia tutti i suoi costituenti; l'attacco biologico può avvenire infatti nel supporto oppure nell'emulsione.

Nel materiale fotosensibile oltre la carta, il vetro e le materie plastiche che

[19] L'emulsione è la dispersione di un liquido in un altro non miscibile. Nell'emulsione fotografica le particelle d'alogenuro d'argento sono mantenute separate dall'azione protettiva della gelatina impiegata come colloide.

costituiscono i principali supporti, troviamo dei costituenti organici usati principalmente come leganti (albumina [20] e gelatina), come adesivi (amido e gelatina), appetibili a svariate specie microbiologiche, sia batteriche che fungine e a molte specie entomologiche.

La gelatina è una proteina altamente purificata che proviene dalla denaturazione del collagene, viene usata come legante nella composizione dell'emulsione per la fabbricazione di carte da stampa e pellicole; l'albumina è una proteina che proviene dall'albume dell'uovo, è stata usata nella fabbricazione della carta fotografica e delle lastre; l'amido è il più abbondante polisaccaride di riserva delle piante e viene utilizzato per la collatura di alcune carte salate [21].

Nella tabella 1 vengono elencati i tipi di fotografia, a partire da quelli storici fino ad oggi, presenti negli archivi, e i vari tipi di supporto e di leganti di cui sono costituite.

Tra questi troviamo quelli di natura organica che principalmente possono subire un processo di biodeterioramento.

Tabella 1 - I vari tipi di supporti e di leganti presenti nelle fotografie.

Tipo di fotografia	**Supporto**	**Legante**
Dagherrotipo	lastra di rame	assente
Ambrotipo	vetro	collodio
Tintotipo	ferro, cartoncino, carta, cuoio	collodio, gelatina
Calotipo	carta	assente
Lastre all'albumina	vetro	albumina
Lastre al collodio	vetro	collodio
Lastre alla gelatina	vetro	gelatina
Stampe all'albumina	carta	albume d'uovo
Carte da stampa emulsionate ad annerimento diretto	carta	collodio, gelatina
Carte emulsionate a sviluppo (bianco e nero)	carta, carta baritata, carta plastificata	gelatina
Pellicole in bianco e nero	nitrato di cellulosa, acetati di cellulosa, poliesteri, ecc.	gelatina
Fotografie a colori	vetro, materie plastiche, carta, ecc.	gelatina

[20] L'albumina fu utilizzata per la prima volta verso il 1848, come mezzo per mantenere i sali d'argento nella fabbricazione dei negativi su lastra di vetro e poi nel 1850 nella fabbricazione della carta albuminata.

[21] Processo per la fabbricazione di carte fotografiche sviluppatosi tra il 1839 e il 1850.

I microfunghi sono tra i principali responsabili del deterioramento dei materiali organici di cui sono composte le fotografie; le sostanze organiche che costituiscono i supporti e l'emulsione, insieme ai leganti e agli additivi sono degli ottimi terreni di coltura soprattutto nel momento in cui si creano condizioni climatiche favorevoli al loro sviluppo.

Studi e indagini effettuate hanno messo in evidenza la presenza di numerose specie microbiche in grado di provocare danni. Tali danni consistono in alterazioni cromatiche come macchie di vario colore prevalentemente biancastre e opache, di varia intensità e di diverso aspetto; in alterazioni strutturali come fluidificazione dello strato sensibile. Infatti la gelatina assume un aspetto vischioso e può anche arrivare alla liquefazione con successivo distacco dell'immagine dal supporto (fig. 6). La cellulosa può perdere le sue proprietà meccaniche, in seguito alle alterazioni della componente cellulosica, e subire un infragilimento che di conseguenza comporta una difficile manipolazione.

Quando il materiale fotografico, che contiene gelatina come emulsionante, viene conservato per un po' di tempo ad un'umidità relativa superiore al 60%, c'è una tendenza dei microfunghi a crescere sulla superficie dell'emulsione (nel caso delle pellicole la crescita avviene anche sul retro).

Molto spesso macchie si evidenziano ai margini dei documenti in corrispondenza di impronte digitali, infatti una errata manipolazione arricchisce di ulteriori sostanze organiche le superfici dei documenti consultati.

Le pellicole fotografiche in bianco e nero sono costituite da supporti plastici come il nitrato di cellulosa[22] e gli esteri della cellulosa, tali materiali sono stati poi sostituiti dai poliesteri; il cloruro di polivinile e il polistirene hanno avuto applicazioni limitate.

Le materie plastiche, resine sintetiche a base di carbonio, in genere sono resistenti all'attacco microbico, in condizioni ambientali favorevoli però, in presenza soprattutto di plastificanti[23] possono essere degli ottimi nutrienti per le specie microbiche (fig. 7). La possibilità che le plastiche vengano degradate dipende da numerosi fattori chimici come il tipo di legame tra le molecole, il grado di polimerizzazione, il livello di aggregazione delle molecole e l'aggiunta appunto di plastificanti. I danni biologici sono comunque a carico dell'emulsione, nel caso appunto delle pellicole sono soprattutto i vari additivi ad essere più frequentemente degradati.

Numerosi studi condotti sui materiali plastici hanno segnalato per lo più maculature di origine fungina. I più frequenti biodeteriogeni sono i microfunghi appartenenti ai generi: *Aspergillus*, *Penicillium, Trichoderma, Chaetomium*,

[22] Fu il primo supporto plastico utilizzato per la produzione di pellicole fotografiche.

[23] I plastificanti sono sostanze che aumentano le caratteristiche plastiche dei materiali.

Alternaria, *Cladosporium* e *Fusarium*; solo in condizioni di elevata umidità sono stati trovati anche i batteri.

Le lastre all'albumina, al collodio e alla gelatina hanno come supporto il vetro. Il vetro è un materiale costituito da miscele di silicati ottenute per fusione; la degradazione di tale materiale è soprattutto di natura chimica, sono comunque stati osservati danni di origine biologica che consistono nella formazione di micropori (pits) che corrodono il vetro producendo dei solchi, nella opacizzazione e nella formazione di macchie scure.

Studi recenti condotti su lastre di vetro con emulsione di gelatina-bromuro d'argento hanno evidenziato che la parte suscettibile di attacco microbiologico è la gelatina, ricca di sostanze proteiche; il vetro di supporto risulta resistente agli attacchi biologici. I microfunghi che sono stati isolati sono: *Cladosporium cladosporioides*, microfungo molto diffuso nell'aria, e varie specie di *Aspergillus* e *Penicillium*. La presenza di tali microfunghi è stata segnalata sul vetro in generale e sul vetro usato come supporto delle lastre.

Diverse sperimentazioni hanno dimostrato che lo sviluppo dei microfunghi sul vetro è collegato alla presenza di un ulteriore apporto di materiale organico, come quello che deriva per esempio dalle impronte digitali. Per questo motivo si raccomanda quando si manipolano i documenti fotografici l'uso di guanti di cotone o di lattice nel caso si tratti di lastre in vetro.

I batteri attaccano con minore frequenza i documenti fotografici; anche loro provocano macchie di vario colore e producono nella gelatina un principio di liquefazione. Frequentemente è stato trovato lo *Streptomyces* che determina una patina bianca e la *Serratia* sui materiali plastici e sugli adesivi.

Anche gli insetti come biodeteriogeni hanno un ruolo importante, danneggiano soprattutto i materiali cellulosici come le stampe su carta, nutrendosi anche di gelatina, di amido e colle di varia origine. Gli insetti che più comunemente danneggiano il materiale fotografico sono:

- Tisanuri con il *Lepisma saccharina* (pesciolino d'argento) che si nutre della carta, della gelatina e anche della colla creando piccole erosioni superficiali a contorno irregolare;
- Blattoidei con la *Blattella germanica* e la *Blatta orientalis* che creano erosioni superficiali a margini irregolari;
- Psocotteri chiamati comunemente "pidocchi del libro", con il *Liposcelis divinatorius* che si nutre di colla e gelatina;
- Coleotteri Dermestidi con il *Dermestes maculatus*, le cui larve si nutrono di gelatina, i Coleotteri Lictidi, con il *Lyctus linearis* che occasionalmente danneggia l'emulsione fotografica e i Coleotteri Ptinidi come il *Ptinus fur* insetto notturno la cui larva si nutre di colla e gelatina.

Tabella 2 - I microfunghi che più comunemente danneggiano i materiali archivistici, da F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti* (modificata).

Microfunghi	Carta, cartone	Cuoio	Pergamena	Inchiostri	Adesivi	Fotografie	Materiali sintetici
Alternaria	x	x	x		x	x	x
Aspergillus	x	x	x	x	x	x	x
Chaetomium	x	x	x			x	x
Cladosporium	x	x	x			x	x
Fusarium	x	x	x	x	x		
Mucor	x	x	x				
Paecilomyces	x	x				x	
Penicillium	x	x	x	x	x	x	x
Rhizopus	x	x	x				
Scopulariopsis	x	x	x			x	
Stachybotrys	x				x		x
Stemphylium	x	x			x		x
Trichoderma	x	x	x			x	x
Trichothecium	x		x		x	x	

Tabella 3 - I batteri che più comunemente attaccano i materiali archivistici, da F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti* (modificata).

Microfunghi	Carta, cartone	Cuoio	Pergamena	Adesivi	Fotografie	Materiali sintetici
Bacillus		x	x			x
Cellfalcicula	x					
Cellvibrio	x					
Cytophaga	x					
Nocardia	x					
Serratiia			x	x		x
Sporocytophaga	x					
Streptomyces		x			x	

Tabella 4 - Gli insetti che più comunemente danneggiano i materiali archivistici.

Ordine	Famiglia	Danno	Materiali danneggiati
Blattoidea	Blattellidae Blattidae	Erosioni superficiali a contorno irregolare	Carta Pergamena Adesivi di origine animale e vegetale
Thysanura	Lepismatidae	Erosioni superficiali a contorno irregolare, si differenziano da quelle delle blatte perché più piccole.	Carta Adesivi di origine animale e vegetale Fotografie
Isoptera	Rhinotermitidae Kalotermitidae Termitidae	Voragini o producono erosioni estese profonde, di forma irregolare.	Carta Pergamena Materiali plastici
Psocoptera	Liposcelidae	Minutissime erosioni a contorno irregolare (si nutrono di funghi microscopici presenti sui materiali).	Carta Adesivi di origine vegetale
Coleoptera	Anobidae	Scavano gallerie tortuose a sezione circolare.	Pergamena Adesivi di origine animale Materiali plastici
	Dermestidae	Perforazioni irregolari e gallerie superficiali.	Pergamena Adesivi di origine animale Carta Materiali plastici
	Lyctidae	Erosioni superficiali.	Carta Materiali plastici

BIBLIOGRAFIA

H. ARAI, *On the foxing-causing fungi*, ICOM Commmitee for Conservation, 8th Triennal Meeting, a cura di K. Grimstad, USA, The Getty Conservation Institute, Sydney, 1987, pp. 1165-1167.

M.G. ALTIBRANDI-M.C. SCLOCCHI, *La microbiologia negli archivi,* in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, "*Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*", Roma, UCBA, 1989, pp. 107-119 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).

G. CANEVA-M.P. NUGARI, *La componente biologica dell'aria come potenziale biodeteriogeno,* in *Aerobiologia e beni culturali* a cura di P. MANDRIOLI e G. CANEVA, Fiesole, Nardini Editore, 1998.

F. FLIEDER-B. LAVEDRINE, *Gli agenti di deterioramento delle immagini fotografiche e la protezione contro i loro danni*, in *La Fotografia.* 1. *Tecniche di conservazione e problemi di restauro*, a cura di L. MASETTI BITELLI-R. VLAHOV, Bologna, Ed. Analisi, 1987, pp.49-67.

M.L. FLORIAN, *Heritage Eaters*, London, James & James, 1997.

F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti*, Roma, ICCROM, 1992.

F. GALLO-G. PASQUARIELLO, *Foxing: ipotesi sull'origine biologica*: in «Bollettino Istituto centrale per la patologia del libro», 43, 1989, pp. 139-176.

R. KOWALIK, *Microbiodeterioration of Library Materials*, Part 1, in «Restaurator», 4, 1980, pp. 99-114.

G. MAGAUDDA, *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Roma, Borgia, ENEA, 1994.

Il fondo di lastre gelatina bromuro d'argento dell'I.C.R.: problemi di conservazione, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice, April 22nd-29th 1996*, Palermo, G.B. Palumbo Editore, 1996, pp.695-707.

A. RAMBELLI-M. PASQUALETTI, *Nuovi fondamenti di micologia,*Milano, Jaca Book SpA, 1996.

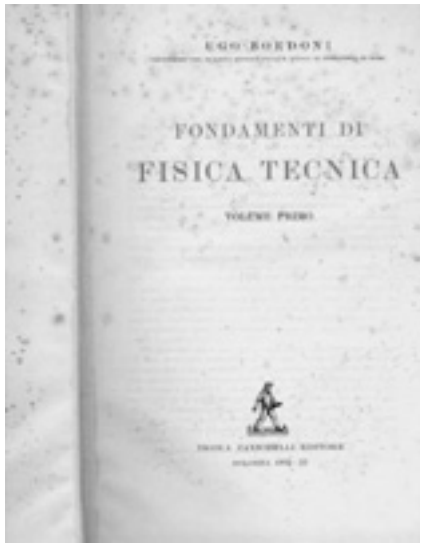
L. RESIDORI, *Evoluzione dei materiali fotografici*, in *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici*, a cura di M. REGNI e P. G. TORDELLA, Torino, Allemandi, 1999 pp.223-242.

D. RUGGIERO, *Gli inchiostri antichi per scrivere*, in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi,* Roma, UCBA, 1989, pp.41-57 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).

O. VERONA, *Microbiologia agraria* ,Torino, UTET, 1977.



1. Foglio cartaceo con macchie di origine microbica e conseguente degradazione del supporto (foto di G. Impagliazzo)



2. Esempio di foxing sulle pagine di un volume (foto di M.C. Sclocchi)



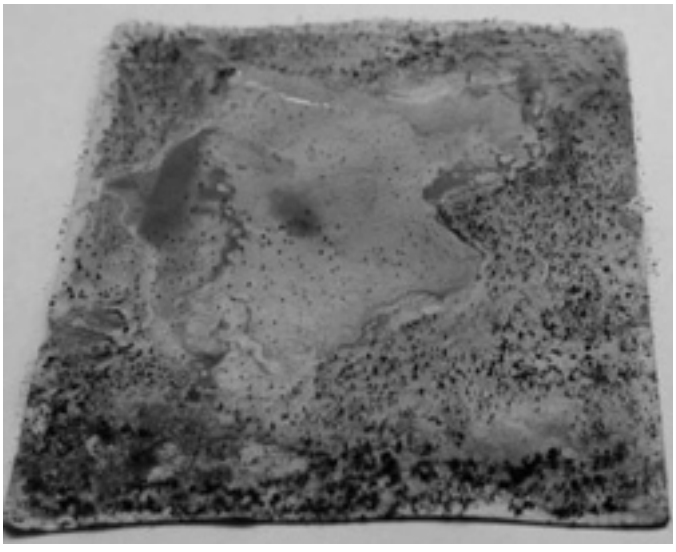
3. Volume che ha subito il fenomeno del "consolidamento" (foto di M.C. Sclocchi)



4. Supporto cartaceo attaccato da Coleotteri Anobidi (tarli) (foto di M. C. Sclocchi)



5. Coperta di un volume eroso da Tisanuri Lepismatidi (pesciolini d'argento) (foto di M. C. Sclocchi)



6. Liquefazione della gelatina su stampa fotografica, dovuta all'azione di *Aspergillus niger* (foto di M. C. Sclocchi)



7. Particolare di micelio di *Rhizopus stolonifer* sviluppatosi su supporto in plastica (foto di G. Marinucci)

LA CONSERVAZIONE

LA PREVENZIONE

La prevenzione: impostazione di un programma di tutela dei beni archivistici

Introduzione

Il problema della conservazione dei beni culturali è estremamente complesso e delicato ed ancora più discusso per quanto riguarda in particolare lo stato di degrado del patrimonio artistico e monumentale, sia per la maggiore attenzione ad esso rivolta da parte dei mass media sia per i notevoli rischi connessi non solo alla perdita del "bene" ma anche, in alcuni casi, a motivi di sicurezza sociale come nel caso di monumenti o strutture architettoniche pericolanti. Parimenti non si può negare il fatto che proprio per la quantità e ricchezza del bene culturale in Italia (stime di organismi internazionali indicano valori pari a non meno del 40% a livello mondiale), la gestione sia difficile ed articolata. Proprio per questo motivo da qualche anno si sta tentando di porre mano ad una programmazione per una efficace amministrazione di un cosìricco patrimonio culturale anche per quanto riguarda la gestione delle risorse economiche (legge Ronchey), tanto più urgente non solo perché tali problematiche sono al centro dell'attenzione di un pubblico sempre più vasto e sensibilizzato e del dibattito politico e culturale, ma in quanto deve tenere conto di una realtà pressante che è quella di un degrado diffuso e insostenibile e non più accettabile, con risvolti di spesa non indifferenti. Basti pensare a tale proposito alle varie relazioni della Corte dei conti inviate anni addietro al Parlamento ed inerenti le attività del Ministero dei beni culturali ed ambientali nei suoi aspetti amministrativi, culturali e scientifici ed al "Libro Bianco" pubblicato dall'ISPES (Istituto di studi politici, economici e sociali), dove sulla base di dati ed analisi si metteva in risalto lo stato di sfascio e di disfunzione di come i "beni culturali" venivano gestiti.

Se quanto appena detto è particolarmente vero per tutti quei "beni" che sono sotto i riflettori dell'informazione di massa, è però anche vero che i problemi di conservazione e di tutela interessano anche quei beni, come quelli archivistici, per i quali i processi di degrado e di cattiva gestione anche se non eclatanti o pubblicizzati, se non in rare occasioni, sono fisiologici e non di secondaria gravità rispetto ad altri beni "più famosi". Del resto una corretta gestione nella conservazione in generale e di quella archivistica in particola-

re, dipende dalla capacità di rispondere in modo adeguato e continuato ad una serie di dati informativi che ci vengono dalla conoscenza delle condizioni ambientali di conservazione e dello "stato di salute" dell'oggetto culturale, sia esso un'opera d'arte o un documento.

La scienza e la conoscenza dei problemi non bastano di per sé per impostare e per risolvere le questioni inerenti la tutela: occorrono infatti scelte di indirizzo politico-economico, che siano di guida alla programmazione degli interventi da attuare per la gestione e la salvaguardia del patrimonio culturale nella sua complessità ed articolazione e che si basino, ovviamente, su "informazioni scientifiche".

Per quanto riguarda gli archivi, un programma di tutela dovrebbe avere come punto cardine l'attività di prevenzione con una maggiore accentuazione delle procedure indirizzate alla attuazione di interventi conservativi, in modo da evitare per tempo le eventuali e probabili minacce di degrado che incombono sul patrimonio archivistico.

Questo aspetto se pur semplice da impostare a prima vista è però difficile da attuare, al di là degli gli aspetti politico-economici, se non si hanno bene in mente i termini del problema; non sempre si ha la dimestichezza di affrontare una realtà come quella del degrado dei documenti, in particolare del biodeterioramento, che potrebbe aver luogo e manifestarsi in tempi non brevi e non immediatamente in forma palese.

Occorre in altre parole dare una prospettiva all'attività di prevenzione, al restauro preventivo ipotizzato da C. Brandi, in cui la tutela del bene culturale ha come base imprescindibile il loro mantenimento in buono stato di conservazione e soprattutto il controllo dei fattori ambientali: per archivi e biblioteche si tratta soprattutto del controllo dei parametri termoigrometrici nei locali di deposito.

Impostare e programmare tale attività non può essere lasciata alla buona volontà dei singoli se vuole avere una valenza seria e non ridursi a soluzioni tampone che si esauriscono nel breve periodo; si deve fare in modo che sia il risultato di un équipe dove le varie professionalità e competenze abbiano un ruolo specifico. Già nel 1971 G. e D. Cunha teorizzavano il concetto tripartito di conservazione, poi ripreso e ricordato nel 1980 da S.G. Swartzburg, nel campo della tutela dei materiali librari (concetto valido ovviamente anche per i materiali archivistici):

- la componente politico-amministrativa,
- quella professionale, adibita all'opera di conservazione (le figure del bibliotecario-conservatore e dell'archivista conservatore) e
  quella tecnico-scientifica,

- concorrono ad attuare tutte le procedure ed opere necessarie a conservare correttamente, dove però il momento cruciale di questa interazione operativa (raffigurata efficacemete da un triangolo) è data dall'attività di "custodia" dei libri, non circoscritta però al solo ruolo svolto dal personale adibito ai servizi di vigilanza.

La prevenzione nell'ambito dei beni archivistici

Tralasciando il ruolo che ha o dovrebbe avere l'Amministrazione nella veste di gestore dell'indirizzo politico rivolto all'attività di tutela dei materiali archivistici conservati nei vari istituti, si possono esaminare da un punto di vista pratico-operativo il ruolo che dovrebbero avere le altre componenti del "triangolo" dei Cunha: il personale tecnico-scientifico, quello afferente al Centro di fotoriproduzione, legatoria e restauro (CFR) e all'Ufficio Tecnico dell'Ufficio Centrale per i Beni Archivistici, ed il personale degli Archivi di Stato.

Le conoscenze scientifiche necessarie ad una idonea programmazione di tutela già si hanno dai dati che si sono potuti rilevare durante i sopralluoghi effettuati dal CFR presso gli Archivi di Stato su loro richiesta per affrontare determinate necessità contingenti; altri dati ed informazioni riguardo al problema conservativo si possono estrapolare dalle varie pubblicazioni, in verità non molte, che si hanno nel campo dei beni culturali, come anche da mostre, convegni, e seminari e nonché sulla base di una indagine di tipo conoscitivo, svolta dal laboratorio di biologia del CFR, mediante l'invio di un questionario inviato a tutti gli archivi. Tutto questo però non è completamente sufficiente, perché i problemi di ciascun archivio, benché di carattere comune e generale, sono allo stesso tempo molto specifici. Occorrerebbe pertanto un controllo di monitoraggio metodico, che tenga conto di alcuni parametri di riferimento basilari per la conservazione (come ad esempio i valori termoigrometrici) e che sia rivolto ai documenti come pure ai locali che li contengono.

Per svolgere questo tipo di "lavoro" è evidente che si ponga in essere, come prima accennato, un'attività di coordinamento di varie professionalità in cui il ruolo dell'archivista-conservatore deve essere l'elemento guida nell'attività di tutela e che proprio per questo deve essere addestrato ad un tipo di attività che esula da quella strettamente umanistica, dovendo essere in grado di interloquire sia con altre professionalità scientifiche a valenza più tecnica, i chimici, i fisici, i biologi, gli architetti e non ultimi i restauratori, sia con ope-

ratori privati che lavorano in ambito archivistico (ditte di restauro, di spolveratura, di disinfezione e disinfestazione, ecc.); a questo proposito occorre ricordare, come esempio di impostazione per l'avvio di una attività di coordinamento, una serie di circolari emesse dall'Ufficio Centrale a partire dal 1985, in cui si predispone un controllo preliminare da parte del CFR per valutare la effettiva necessità di interventi di disinfezione e/o disinfestazione della documentazione archivistica, sollecitati dai vari istituti, ovvero l'esigenza di pianificare e verificare la realizzazione di determinate attività.

Questa ridefinizione dei compiti dell'archivista, o almeno l'individuazione di un archivista che in ogni istituto assuma professionalmente queste nuove competenze, è stata tentata attraverso una diversa impostazione degli ultimi corsi per archivisti "Corsi di informazione sulla tutela dei beni archivistici", svolti presso il CFR.

In questi corsi, anche se non sempre in modo organico, si è cercato di dotare gli archivisti degli strumenti tecnici per poter valutare i problemi connessi ad una corretta gestione della tutela dei beni culturali ed adottare di conseguenza tutti i provvedimenti più idonei alla loro risoluzione, senza trasformarsi ex novo in specialisti delle varie branche scientifiche.

D'altro canto anche il ruolo del personale tecnico-scientifico dovrebbe avere, già in parte si tenta di attuarlo, una diversa connotazione nell'attività di tutela in cui i sopralluoghi, effettuati su richiesta dei vari istituti per necessità contingenti, dovrebbero essere posti nei termini di una programmazione di intervento per la conoscenza dello stato di conservazione del materiale archivistico e degli ambienti in cui questi sono depositati; è nell'ottica del progetto "Memorabilia" che si dovrebbe impostare il lavoro tecnico-scientifico: conoscere per operare conseguentemente in modo appropriato.

È chiaro che una siffatta organizzazione dell'attività di tutela dovrebbe essere impostata dall'Amministrazione centrale in modo sistematico ed articolato, dove la collaborazione, l'integrazione ed il coordinamento non solo tra le figure professionali tecnico-scientifiche (chimici, biologi, architetti, restauratori, ecc.) ma anche con gli archivisti-conservatori, la stessa amministrazione centrale e soprattutto con gli "operatori" forse a più diretto contatto con il "bene culturale", cioè custodi e/o commessi, non deve essere né sporadica né lasciata al caso e alla buona volontà o sensibilità di quanti operano nell'ambito dell'archivio. In altre parole ogni figura professionale, come già è avvenuto per quelle tecniche, dovrebbe modulare la propria qualifica all'attività cui è incaricato, anche attraverso dei corsi formativi e di riqualificazione; mentre questo in parte sta cominciando ad essere messo in pratica, come sopra accennato per gli archivisti, manca invece un qualsiasi segnale in

questa direzione per quanto concerne la preparazione professionale dei custodi o commessi incaricati a svolgere mansioni che comportano la "manipolazione quotidiana e diretta" di beni archivistici.

In tale ambito di intervento e nella considerazione della enorme quantità di materiale archivistico da "tutelare" è ovvio che il CFR e il personale tecnico-scientifico, (prima di tutto gli architetti dell'Ufficio tecnico), non possono assolvere da soli in modo esaustivo ai loro compiti, per cui occorre la fattiva collaborazione degli Archivi di Stato.

È necessario lavorare in questa direzione, sulla base di metodologie concordate per la corretta conservazione, che dovrebbero tradursi in una serie di istruzioni sia per il controllo, l'ispezione e la manutenzione del materiale documentario, sia del controllo e l'adeguamento dei locali di deposito ai fini di una corretta conservazione.

In altre parole occorre individuare una serie di specifiche competenze, tali da permettere una effettiva attività coordinata di collaborazione.

Il ruolo professionale dell'archivista-conservatore

L'archivista incaricato di assolvere le nuove incombenze dovrebbe rivolgere la propria attività da un lato alla conoscenza (diretta e completa) dello stato di conservazione del materiale archivistico e contestualmente essere in grado di attuare tutte le misure di una corretta manutenzione e dall'altro di adottare procedure relative alla risoluzione di tutte le problematiche legate alla tutela che eventualmente si possono presentare, tipo interventi di restauro e di disinfezione e/o disinfestazione. Da un punto di vista pratico la formazione e la riqualificazione dell'archivista-conservatore si dovrebbe focalizzare su alcuni ambiti di intervento aventi carattere prevalentemente preventivo.

L'ispezione dei documenti

L'ispezione dovrebbe permettere di individuare i volumi che risultano sudici, infetti da muffe, infestati da insetti o comunque deteriorati (fattori fisico-chimici e meccanico-strutturali). Questa operazione dovrebbe essere eseguita in tutte le sezioni di un archivio ed essere svolta periodicamente anche in occasione di spostamenti relativi alla consultazione; parimenti la stessa attenzione dovrebbe essere rivolta ai nuovi versamenti; per questi ultimi si dovrebbe prevedere anche un locale temporaneo di deposito (stanza di

"quarantena") prima della definitiva collocazione nell'archivio vero e proprio. Una volta individuati i documenti in cattive condizioni, evidenziandoli con un segna-libro (diverso a seconda del tipo di danno), sarebbe consigliabile allontanarli dagli altri e depositarli provvisoriamente in un locale, la stessa stanza di "quarantena", sino all'arrivo dei tecnici. Il foglio di istruzioni per il controllo della documentazione, oltre a riportare le modalità delle varie operazioni per "tamponare" provvisoriamente il danno prima del parere tecnico dell'esperto, dovrebbe dare indicazioni di massima circa i vari tipi di degrado biologico, chimico-fisico e meccanico; cioè l'archivista-conservatore dovrebbe essere in grado di valutare la tipologia di danno e quindi di fare riferimento alla figura tecnico-scientifica più appropriata a risolvere il problema contingente.

La manutenzione dei documenti

D'altra parte proprio dovendo impostare un progetto di prevenzione, l'archivista deve approntare piani di lavoro a ciò indirizzati e sempre avvalendosi di specifiche consulenze, individuare linee guida di intervento volte da un lato a rendere idonei gli ambienti di conservazione e dall'altro a fare opera di corretta "manutenzione" del materiale documentario, che essenzialmente devono affrontare tre aspetti: il monitoraggio termoigrometrico, la spolveratura e l'utilizzo corretto delle scaffalature.

Il monitoraggio termoigrometrico. – Come già accennato nell'introduzione, questo aspetto dell'attività di prevenzione consiste principalmente nel tenere sotto controllo i parametri microclimatici (temperatura ed umidità relativa) degli ambienti confinati, i locali di deposito; sapere impostare l'attività di tutela, partendo da questi dati conoscitivi, è importante per poter progettare, anche da un punto di vista economico, la realizzazione di misure rivolte alla corretta gestione di ambienti destinati alla conservazione della documentazione cartacea e pergamenacea.. La registrazione e la verifica di tali dati può permettere di evitare tempestivamente danni alla documentazione archivistica e porre le basi per interventi mirati alla risoluzione di problematiche connesse alla conservazione. Per esemplificare quanto appena detto, basta ricordare che esiste una interazione tra umidità relativa ambientale e l'umidità dei supporti cartacei e proteici e che nei depositi una umidità relativa alta può essere provocata da cause diverse, umidità di risalita dalle strutture murarie, infiltrazioni d'acqua o anche umidità esterna; tali cause possono con più facilità essere individuate attraverso un corretto monitoraggio degli ambienti.

La spolveratura. – L'altro aspetto fondamentale nel discorso della manutenzione è quello rappresentato dalla polvere che essendo costituita da particelle microscopiche di varia natura, tra cui anche inquinanti chimici e particolato di origine biologica (spore fungine, batteri, uova di insetti), può essere fonte di rischio, in concomitanza di fattori climatici favorevoli, per l'integrità del materiale archivistico. La considerazione che la polvere è anche elemento scatenante di reazioni allergiche (presenza di acari) dovrebbe indurre gli archivisti ad una maggiore attenzione e meticolosità per avviare gli interventi di spolveratura in modo sistematico e non saltuario. Anche in questo caso è estremamente fattivo che gli archivisti-conservatori possano disporre di istruzioni specifiche per interventi mirati, istruzioni che sono state da poco elaborate e pubblicate da parte del Laboratorio di Biologia del CFR, in collaborazione con l'Istituto Centrale per la Patologia del Libro.

Le scaffalature. – Altro elemento che l'archivista-conservatore deve tener presente nella pratica della manutenzione è quello relativo al modo in cui la documentazione archivistica deve essere conservata: in ultima analisi il modello di scaffalatura che deve essere utilizzato, valutando in pratica la tipologia di materiale archivistico nel deposito, la specificità delle condizioni microclimatiche e delle varie esigenze di tutela, non ultime quelle legate alle strutture architettoniche degli ambienti; in definitiva non è ininfluente ai fini conservativi decidere il tipo di materiale costitutivo delle scaffalature, la loro articolazione e collocazione, laddove ,ad esempio, una corretta distanza dei palchetti da pavimenti e da pareti permette una sostanziale diminuzione degli effetti dell'umidità, sia per una maggior circolazione dell'aria che per una maggiore lontananza da possibili fonti di vapor acqueo (umidità di condensa e/o di risalita)

Gli interventi curativi

È questo il settore operativo, oltre al restauro, che nel passato ha coinvolto più frequentemente gli Istituti, forse anche per vecchie direttive che scaturivano dall'appartenenza degli archivi al Ministero dell'interno. In questo ambito, quello degli interventi di disinfezione e di disinfestazione, il compito dell'archivista-conservatore deve consistere precipuamente nell'evidenziare la tipologia di danno e richiedere l'intervento di personale tecnico-scientifico con competenze specifiche riguardo al problema da affrontare; è inutile, oltreché dannoso per la documentazione ed oneroso economicamente, effettuare tali interventi prima di averne valutato la effettiva necessità (si vedano le circolari summenzionate) e aver individuato le cause del deterioramento.

In definitiva il ruolo dell'archivista-conservatore consiste nel saper impostare in modo corretto una attività di manutenzione avente come elemento caratterizzante l'aspetto preventivo, con l'indubbio vantaggio sia di rallentare i processi di degrado e sia di ridurre sensibilmente nel tempo i costi economici di una tutela che può fare a meno di interventi curativi non indispensabili.

Il ruolo professionale del tecnico-scientifico: il biologo

I compiti che spettano a quest'altra componente del "triangolo" dei Cunha sono molteplici, spaziando dalla ricerca pura e semplice, alla ricerca applicata, alla consulenza, agli interventi operativi pratici. Ovviamente ciascuna figura professionale avrà specifiche competenze, ciascuna delle quali potrà avere un pieno valore ed efficacia solo se si coordineranno nell'ambito di un lavoro di équipe.

In linea di massima il tipo di attività di tutela che dovrebbe essere svolto nell'ambito tecnico-scientifico può in qualche modo essere esemplificato dal ruolo che il biologo dovrebbe avere nella programmazione dell'attività di prevenzione, che si estrinseca soprattutto nello svolgimento di sopralluoghi finalizzati al controllo del materiale di archivio e degli ambienti di deposito.

Il sopralluogo condotto da questa figura professionale è nella maggior parte dei casi indirizzato a valutare in prima istanza il materiale posto in evidenza dall'archivista-conservatore come particolarmente degradato, senza perciò essere "costretto" ad individuarlo in maniera occasionale ed accidentale, e secondariamente a dare una valutazione di merito sullo stato di conservazione di tutto il restante materiale, mediante una indagine a campione.

Il passo successivo come risultanza del lavoro svolto durante il sopralluogo e dopo le analisi di laboratorio, è quello di dover decidere e consigliare, per quanto riguarda direttamente i documenti, la necessità di interventi di disinfezione e/o disinfestazione. Per quest'ultimo aspetto della tutela occorre fare una doverosa precisazione. In caso, infatti, di biodeterioramento dei supporti, non necessariamente occorre approntare un trattamento di sterilizzazione o per lo meno non prima che si siano individuate le cause che hanno determinato il fenomeno e averle di conseguenza eliminate; in altri termini un trattamento di sterilizzazione risulta opportuno solo quando si sia provveduto al risanamento ambientale, oltrechè nei casi di nuovi versamenti di materiali biodegradati in ambienti ben conservati.

È in questa ottica che si deve intendere il sopralluogo condotto dall'esperto

biologo, ossia non solo finalizzato a consigliare eventuali interventi curativi su alcuni specifici fondi, ma rivolto a concretizzare, pur nel limite imposto dalle situazioni oggettive degli edifici archivistici e dalle spese in bilancio, una serie di accorgimenti a fini preventivi, riferentesi all'intero archivio.

Per quanto riguarda il biodeterioramento, ad esempio, oltre alla valutazione di interventi curativi, si possono fare altre considerazioni. Il degrado ad opera di insetti e muffe avviene in concomitanza di valori microclimatici di umidità relativa e temperatura superiori a quelli consigliati solo se c'è la presenza di uova di insetti e soprattutto di spore di muffe. Dato che uova e spore si trovano nella polvere, occorre intervenire nell'ambito del discorso di tutela in modo sistematico anche nei riguardi della polvere e quindi predisporre idonei programmi di spolveratura; le stesse summenzionate istruzioni per la spolveratura redatte dal Laboratorio di biologia del CFR, senza considerarle come indicazioni definitive, possono senz'altro essere intese come "aperte", suscettibili cioè di miglioramenti sulla base dell'esperienza di altre competenze e di altri Istituti interessati ad affrontare questo aspetto della conservazione e della introduzione di nuove e più valide tecnologie in questo campo.

La stessa spolveratura può altresìessere vista da un punto di vista ambientale, che si sovrappone e si integra a quello della conservazione dei documenti, ossia quello della idoneità dei locali destinati a conservarli; in altre parole si tratta di poter disporre di ambienti non polverosi, in qualche modo protetti dagli inquinanti esterni, ed igienicamente salubri.

Per questo aspetto del problema conservativo, non a caso integrantesi con i dettami delineati dal D.Lgvo 626/ 94, occorre definire, per un discorso di corretta programmazione ed in via preliminare, una serie di criteri cui devono rispondere gli ambienti destinati alla funzione di deposito del materiale archivistico, affinchè questo non vada incontro a processi di degrado, e a cui si devono attenere gli archivi per poter attuare una corretta gestione del patrimonio archivistico.

Tali criteri devono essere individuati da parte di ciascuna figura competente afferente al problema "tutela" e che possono e devono senz'altro essere anche interdisciplinari, in quanto inerenti a più di un settore tecnico. Facendo riferimento ai parametri termoigrometrici, questi sono fattori che possono essere esaminati da diverse angolazioni, da quella biologica riguardo al degrado dovuto all'azione di muffe e da quello chimico-fisico riguardo ad alterazioni di tipo meccanico, come anche da quello igienico e quindi valutati anche da parte dell'ufficio tecnico per i problemi inerenti la salubrità del posto di lavoro. Ulteriori elementi da vagliare già si possono individuare sia

sulla base dell'esperienza diretta che su quella delle conoscenze scientifiche finora acquisite come, ad esempio l'illuminazione, individuandone il tipo più opportuno in relazione a nuovi criteri e moderni accorgimenti per evitare effetti collaterali non desiderati (azione raggi ultravioletti e infrarossi); la ventilazione, definendone i modi ed i tempi di attuazione; la coibentazione dei locali rispetto alle variazioni di umidità e di temperatura; gli arredi e le scaffalature, stabilendone non solo le caratteristiche relative all'idoneità di determinati modelli e la loro corretta collocazione, ma anche quanto concerne gli aspetti ergonometrici.

Si tratterebbe soprattutto di definire l'idoneità dei locali destinati alla conservazione del patrimonio documentario ed ovviamente individuare la tipologia più appropriata di intervento sia di "bonifica" dei depositi che di ristrutturazione per ripristinarvi condizioni idonee; da valutare anche, possibilità non remota, un possibile trasferimento di sede dei locali di deposito o dello stesso archivio, nel caso in cui si accerti l'insufficienza di eventuali interventi strutturali o di risanamento ambientale (bonifica), con correzione dei parametri fisici ambientali.

Tuttavia pure in questa evenienza, l'individuazione di alcuni parametri tecnici a cui si devono attenere i nuovi locali od il nuovo archivio è più che mai opportuno, tenendo conto inoltre della dislocazione geografica e del clima in cui le nuove strutture vengono ad essere dislocate.

Ad esemplificazione di quanto appena detto si riporta di seguito uno schema di sopralluogo che fotografa, anche se sinteticamente, una possibile tipologia di programmazione dell'attività di tutela con il contributo di vari esperti. Il piano di lavoro relativo, ad interventi di monitoraggio degli archivi, si potrebbe articolare sostanzialmente nei seguenti punti:

A. Conoscenza della quantità e delle caratteristiche tecnologiche e strutturali del materiale archivistico e quindi valutare:

1. stato di conservazione del materiale
2. necessità di interventi di restauro
3. necessità di interventi di sterilizzazione

B. Conoscenza delle condizioni ambientali dei locali di deposito e quindi valutare:

1. necessità di interventi di bonifica
2. necessità di interventi di ristrutturazione
3. opportunità di cambiamento di sede.

L'opera di prevenzione nei confronti del materiale documentario da parte del biologo consiste, in altre parole, nello svolgere la sua attività tecnico-scientifica in tre direzioni:

- controllare le condizioni ambientali di conservazione, sia per quanto riguarda l'idoneità dei locali di deposito e sia lo stato di "salute " del materiale archivistico;
- focalizzare l'attenzione sui documenti che presentano una qualsiasi alterazione di origine biologica, individuandone le cause e proporre di conseguenza gli interventi curativi più adeguati;
- studiare i rapporti intercorrenti tra i tipi di supporto, i fattori microclimatici gli agenti biologici dannosi.

Ovviamente quanto appena detto per il biologo vale, fatte salve le dovute specificità, anche per le altre figure professionali tecnico-scientifiche, le cui competenze dovrebbero ovviamente integrarsi e coordinarsi tra loro.

Considerazioni finali

In definitiva per far fronte ai problemi di conservazione del patrimonio archivistico bisogna impostare idonei programmi di tutela che non possono esulare da interventi di tipo preventivo. La prevenzione deve però essere connessa alla conoscenza diretta dei problemi da affrontare e non solamente basarsi su astratte cognizioni tecnico-scientifiche, per cui il sopralluogo deve entrare a far parte in modo sistematico e programmatico nell'attività di tutela.

Le linee di intervento devono avere, come visto, due direttrici: una rivolta allo stato di conservazione della documentazione e l'altra alla idoneità dei locali di deposito. Tenendo presente questi due aspetti, la considerazione dell'importanza fondamentale della collaborazione nell'attività di tutela, non solo tra i servizi ed i laboratori del CFR, ma anche tra gli Istituti periferici e quelli centrali, come anche tra il CFR e la Direzione generale, risulta basilare e di non secondaria rilevanza, per rendere pienamente attuabile il programma di tutela. La stesura di una relazione annuale da inviarsi a cura degli Archivi di Stato alla Direzione generale e/o al CFR dovrebbe essere strutturata in modo da prevedere tutta quella serie di informazioni tecniche relative ai vari parametri e fattori attinenti la conservazione che, esaminati prima o durante i sopralluoghi, consentano di esplicare efficacemente l'opera di tutela.

Tutta questa attività di carattere pratico ed applicativo dovrebbe essere altresì sostenuta ed affiancata da studi finalizzati ad indagare su tutta una serie di aspetti concernenti la conservazione della documentazione d'archivio fino ad ora non affrontati se non in modo marginale e dalla attuazione di corsi, come già accennato, indirizzati alla formazione professionale di com-

petenze specifiche; basti pensare a tale proposito alle varie proposte fatte dal Laboratorio di biologia nel corso degli anni in cui venivano prospettati una serie di lavori relativi ad attività di ricerca applicata, in particolare relativi ai processi di biodeterioramento microbiologico, all'indagine conoscitiva dell'entomofauna, all'inquinamento microbiologico dei locali di deposito, come anche alla proposta relativa ad un corso rivolto al personale d'archivio sull'uso funzionale dei termoigrografi ed al monitoraggio informatizzato dei parametri termoigrometrici.

È chiaro però che qualsiasi tipo di proposta può avere una sua ragion d'essere e validità di attuazione, se rientra in un contesto generale in cui inquadrare tutte le attività che necessariamente devono essere programmate nell'ambito di una collaborazione, come già più volte ripetuto, tra gli istituti archivistici, il CFR e l'Amministrazione centrale.

MAURO SCORRANO

BIBLIOGRAFIA

Istruzioni tecniche relative alle operazioni di spolveratura di materiale librario e archivistico, in «Cabnewsletter», anno 2, n.6 (novembre-dicembre 1997).

G. ARRUZZOLO-D. MATÈ, *La prevenzione al degrado biologico*, in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*, Roma, UCBA, 1989, pp. 101-105 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).

G.M. CUNHA-D.G. CUNHA, *Conservation of Library Materials*, Metuchen, N.J., The Scarecrow Press, Inc., 1972.

F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti*, Roma, Centro studi per la conservazione della carta, 1992.

G. DE GUICHEN, *Climate in Museums*, Rome, ICCROM, 1988.

G. MASSARI-I. MASSARI, *Risanamento igienico dei locali umidi*, Milano, Hoepli, 1985.

MINISTERO PER I BENI CULTURALI E AMBIENTALI, *Memorabilia: il futuro della memoria*, Roma, Editori Laterza, 1988.

E. RABINOVITZ, *Restoration and Preservation of Library Resources Documents and Books*, Jerusalem, IPST, 1965.

L. ROSSI-G. GUASTI, *Dal restauro alla conservazione*, Roma, NIS, 1987.

S.G. SWARTZBURG, *Preserving Library Materials*, Metuchen, N.J. & London, The Scarecrow Press, Inc., 1980.

G. THOMSON, *The Museum Environment*, London, Butterworths, 1986.

A. ZAPPALÀ, *Conservazione del libro e del documento d'archivio. Esigenze di tutela, necessità di formazione professionale*, in *Conservazione dei materiali librari, archivistici e grafici*, a cura di M. REGNI-P.G. TORDELLA, Torino, Allemandi, 1996.

La prevenzione al degrado chimico

Introduzione

La conservazione della memoria è uno dei grandi specifici evolutivi dell'uomo. Il "museo" nasce infatti come quel luogo che le muse, dall'alto del Parnaso, avevano scelto per conservare affinché arricchisse la memoria degli uomini. In un tempo di cultura elitaria e riservata, il "museo" serviva, per attingere informazione e formazione, agli studiosi i quali già disponevano delle chiavi della conservazione e dell'interpretazione dei documenti. In un tempo di diffusione della cultura, esso deve necessariamente arricchirsi di strumenti di salvaguardia del patrimonio culturale dell'uomo.

I documenti, così come ogni altro bene culturale, subiscono modifiche a causa dei meccanismi chimico-fisici di trasformazione cui sono naturalmente soggetti tutti i materiali. Le dinamiche di questo fenomeno, detto anche "processo di deterioramento", dipendono parte da cause interne legate alla instabilità intrinseca dei materiali costitutivi e dai processi di lavorazione parte da cause esterne legate alle condizioni di conservazione. L'invecchiamento dei materiali di archivio è quindi un processo spontaneo, irreversibile che non può essere fermato; si può solo tentare di rallentarlo proteggendo i documenti dall'azione dei numerosi agenti di degradazione che concorrono ad aumentarne la velocità.

La prevenzione assume quindi un ruolo fondamentale ai fini della conservazione intendendo per prevenzione una serie di misure atte a proteggere i documenti nei luoghi preposti affinché possano durare il più a lungo possibile. Ed è evidente che per i documenti già esistenti le misure di prevenzione riguardano solo le condizioni di conservazione mentre per i documenti di nuova acquisizione l'attenzione va posta anche sulla qualità dei materiali costitutivi (carte, inchiostri, legature, ecc.) anche perché la moderna alternativa informatica non potrà, almeno in tempi non troppo brevi, eliminare l'utilizzazione dei documenti cartacei.

Qualità dei materiali costituenti i documenti

La qualità della carta moderna è estremamente scadente; ciò porta a conseguenze assai gravi per la conservazione in quanto buona parte del patrimonio

documentario prodotto negli ultimi cento anni o poco più rischia di andare distrutto.

Se si ripercorrono le tappe evolutive della fabbricazione della carta si potrà valutare l'influenza, purtroppo in generale negativa, che ciascuna innovazione ha avuto sulla stabilità [1] e durabilità [2]. Basti pensare all'invenzione della macchina continua nei primi anni dell'Ottocento che trasformò il processo di fabbricazione in una vera e propria industria consentendo produzioni più elevate. La carenza di materia prima spinse a cercare nuove fonti di approvvigionamento sostituendo gli stracci con la paglia e il legno: la pasta meccanica fu il primo prodotto da legno impiegato nella fabbricazione della carta. Le fibre non raffinate e poco purificate non solo risultavano non uniformi in termini di lunghezza e diametro, compromettendo cosìle caratteristiche meccaniche della carta, ma contenevano anche, oltre alla cellulosa, lignina ed emicellulose, sostanze incrostanti instabili che inducono la degradazione della carta. Successivamente la messa a punto di processi di purificazione della cellulosa portò all'impiego delle paste chimiche e semichimiche che, anche se indubbiamente migliori di quelle meccaniche, non offrono le stesse garanzie della pasta straccio. Già alla fine del Settecento con la scoperta delle proprietà sbiancanti del cloro, i cartai poterono impiegare anche stracci colorati: al cloro sono associate però due insidie, una legata alla possibilità che i suoi residui diano luogo nel tempo a prodotti acidi, l'altra connessa alla sua azione ossidativa nei confronti della cellulosa. Un altro esempio è l'introduzione dell'allume di rocca per migliorare la collatura con gelatina. L'allume (solfato doppio di alluminio e potassio) ha, per azione dell'acqua, la tendenza a dare prodotti acidi che, rimanendo all'interno della struttura fibrosa, favoriscono la demolizione idrolitica della cellulosa. Tale situazione peggiorò ulteriormente con l'introduzione della collatura alla colofonia [3]: da un lato offrìun vantaggio economico sia per il basso costo di questa resina sia perché la collatura non era più un processo a sé stante ma diveniva una fase del processo di lavorazione (collatura in impasto), dall'altro richiedeva un quantitativo maggiore di allume che, accrescendone l'acidità, comprometteva maggiormente la qualità della carta. Nella seconda metà del XIX secolo quando l'allume di rocca fu sostituito dal cosid-

---

[1] Permanenza: proprietà di un carta di rimanere chimicamente e fisicamente stabile per lunghi periodi di tempo (definizione data in norma UNI EN ISO 9706).

[2] Durabilità: proprietà di una carta di resistere, senza eccessivo danno a ripetute sollecitazioni meccaniche in normali condizioni di uso (definizione data in norma UNI 10332).

[3] Colofonia: miscela di acidi resinici ottenuta come residuo solido della distillazione della trementina, resina essudata da alcune specie di pino.

detto "allume dei cartai" [4] la qualità della carta peggiorò ulteriormente per la presenza di acido solforico libero che esso conteneva. Infine un accenno agli inchiostri ferrogallici che a causa della loro acidità spesso arrivano a perforare la carta e a tutti quegli inchiostri che contengono metalli, quali ferro e rame, in grado di catalizzare reazioni di idrolisi e/o di ossidazione a carico della cellulosa.

In questa sede si è fatto solo accenno a quelle che sono le più importanti cause di degradazione legate alla qualità dei materiali per le quali si rimanda, per una più approfondita trattazione, ai capitoli specifici. In ogni caso i fattori che portano alla degradazione della carta sono oggi conosciuti abbastanza per cui si hanno tutti gli strumenti per poter intervenire sulla qualità del prodotto. Adottando prodotti (carte, inchiostri, legature, ecc.) che soddisfino i requisiti di stabilità e durabilità, ovviamente associati a idonee condizioni di conservazione, si potranno evitare in futuro quei costosi e talvolta complicati interventi di restauro che spesso si rendono necessari per salvare il patrimonio archivistico.

La prevenzione in leggi e decreti del passato. – Affrontare il tema della prevenzione non è una esigenza nuova in quanto già alla fine dell'Ottocento alcuni paesi emanarono disposizioni sulla qualità della carta in uso presso le amministrazioni dello Stato al fine di tutelare i documenti destinati alla conservazione. In Italia, il governo promulgò il Regio decreto n°46 del 13 gennaio 1910 "relativo alla unificazione dei tipi di carta in uso presso le amministrazioni dello Stato" che classifica la carta in base all'uso cui è destinata. Per ciascuna classe sono precisati due requisiti, uno per la materia fibrosa di cui è composta la carta e l'altro per la resistenza di quest'ultima. Gli standards più elevati, e dal punto di vista della materia prima e dal punto di vista della resistenza, sono riservati alla "carta per leggi e decreti ed in generale per documenti, registri, dispacci di maggiore importanza da conservarsi oltre dieci anni", che deve essere costituita unicamente da straccio (lino, canapa, cotone) ed avere una lunghezza media di rottura [5] compresa tra 5800 e 6000 metri.

---

[4] Allume dei cartai: solfato di alluminio, sottoprodotto della lavorazione della bauxite per ottenere l'alluminio. La bauxite viene trattata con acido solforico per cui il solfato di alluminio derivante è impuro per la presenza di acido libero.

[5] Lunghezza di rottura: indice che permette di esprimere la resistenza alla trazione della carta in modo indipendente dalla grammatura.

Successivamente il regio decreto legge 19 dicembre 1936, n°2380 che detta "Norme per garantire la conservazione della carta e della scrittura di determinati atti e documenti" definisce le caratteristiche di due tipi di carta che sono date in termini di: impasto fibroso, tipo di macchina usata nella fabbricazione, collatura, lunghezza di rottura, doppie pieghe, ceneri e precisa l'assenza di cloro e di acidi liberi. Il Regio decreto legge precisa nei successivi articoli quali sono i documenti da redigere sui due tipi di carta e dà inoltre delle indicazioni di massima sugli inchiostri per la scrittura a mano e per stampa precisando che:

- l'inchiostro da adoperare per la scrittura a mano di leggi, decreti reali del Capo del governo, delle sentenze e degli atti ricevuti da notai o da altri pubblici ufficiali deve garantire la stabilità delle scritture e perciò deve essere senza anilina né materie corrosive, resistente alla luce ed alle sostanze scoloranti;
- per gli atti e per i documenti stampati, la stampa deve essere fatta con inchiostri grassi escludendo il metodo di stampa rotocalcografico.

Attualmente entrambi questi decreti sono superati perché non tengono conto di tutti quei fattori responsabili della degradazione della carta. Inoltre per quanto riguarda l'impasto fibroso entrambi prevedono l'utilizzazione dello straccio (lino, canapa e cotone), non la fonte dalla quale si ricava la materia fibrosa di lino, canapa e cotone. Oggi infatti lo straccio ha una composizione fibrosa eterogenea per la presenza, oltre che di fibre vegetali, anche di fibre artificiali e sintetiche che rendono difficoltosa la cernita e di resine sintetiche, appretti e materie coloranti difficilmente eliminabili.

Più recentemente si colloca il decreto interministeriale n°172 del 9 marzo 1987 portante il regolamento di esecuzione della legge 283/85 "Utilizzazione nell'ambito delle amministrazioni pubbliche di prodotti cartari con standards qualitativi minimi in relazione all'uso cui devono venire destinati" che garantisce a particolari categorie di documenti, un supporto cartaceo stabile e durevole sìda salvaguardarne, per quanto possibile, l'incolumità fisica. Nel regolamento sono definite le specifiche tecniche di due tipi di carta: la prima destinata a durare per un tempo più lungo possibile, la seconda per almeno 100 anni.

Requisiti per la massima permanenza e durabilità di una carta. – Una carta che abbia massima permanenza e durabiltà deve essere caratterizzata dai seguenti parametri:

- *impasto fibroso*: la carta deve essere costituita esclusivamente da fibre cellulosiche derivanti da alcune piante annuali (cotone e/o linters e/o canapa e/o ramiè) aventi un elevato contenuto in alfacellulosa (cellulosa vera e propria),

quindi un prodotto di partenza più puro e con maggiore permanenza rispetto alle fibre di pasta chimica bianchita provenienti dal legno;

- *grado di polimerizzazione* [6] medio: ciascuna materia fibrosa impiegata non deve avere un grado di polimerizzazione medio al di sotto di un valore minimo per garantire una certa integrità delle catene cellulosiche;
- *pH*: i valori di pH devono cadere nel campo dell'alcalinità a garanzia del fatto che la carta non contenga materiali acidi quali ad esempio quelli provenienti dalla collatura;
- *riserva alcalina*: la carta deve al suo interno contenere un quantitativo minimo di una sostanza, quale ad esempio carbonato di calcio, in grado di neutralizzare l'acidità che potrebbe, nel futuro, manifestarsi a causa del naturale invecchiamento e/o dell'inquinamento atmosferico;
- *ferro* e *rame*: il contenuto di questi due metalli di transizione, che possono essere presenti nella carta anche come residui del processo di fabbricazione, non deve superare un certo valore in quanto possono agire come catalizzatori di alcune reazioni di degradazione della cellulosa;
- *resistenza meccanica*: le caratteristiche meccaniche significative per una valutazione della stabilità e della durabilità della carta sono la resistenza alle doppie pieghe e la resistenza alla lacerazione; le due proprietà simulano rispettivamente lo stress di un foglio quando viene piegato avanti e indietro e lo stress di lacerazione nel momento in cui viene sfogliato;
- *ritenzione delle caratteristiche meccaniche ed ottiche* dopo invecchiamento accelerato: per prevedere la vita utile di una carta, cioè per valutare se è idonea per documenti destinati alla conservazione, si ricorre a procedimenti che simulino l'invecchiamento naturale essendo impossibile aspettare il responso del tempo. Usualmente tali procedimenti sono basati sulla esposizione a elevate temperature e prefissati valori di umidità relativa. Numerosi studi sono stati fatti per valutare la corrispondenza tra invecchiamento naturale ed accelerato; ad oggi non si conoscono ancora bene le condizioni più idonee alle quali fare avvenire la simulazione, né quali sono i parametri di controllo più significativi. In ogni caso le condizioni più usate sono 80℃ e 65% U.R. per 24 giorni [7] e le caratteristiche di controllo più sensibili all'invecchiamento la resistenza alla doppia piegatura e il fattore di riflettanza diffu-

---

[6] Grado di polimerizzazione: il numero delle volte in cui l'unità monomerica si ripete nella catena polimerica ed è in relazione alla lunghezza della catena stessa. Poiché le catene cellulosiche della carta presentano lunghezze diverse si considera un grado di polimerizzazione medio.

[7] Le condizioni indicate sono descritte nella norma ISO 5630/3 *"Paper and board - Accelerated ageing - Part 3: Moist heat treatment at 80°C and 65% relative humidity"*.

so nel blu a garanzia del fatto che una carta possa nel tempo continuare ad essere usata e che il testo rimanga comunque leggibile.

In conclusione è importante sottolineare che i requisiti di una carta che abbia massima permanenza e durabilità debbano fare riferimento sia alla sua composizione e alle sue caratteristiche, sia alla ritenzione di alcune di queste dopo invecchiamento accelerato.

In questa sede non sono stati dati i valori per ciascun parametro preso in considerazione in quanto essi sono pubblicati dall'UNI (Ente nazionale italiano di unificazione) in due norme ed è espressamente vietato riprodurle integralmente o anche parzialmente (esse possono essere acquistate presso l'UNI stesso). La norma UNI 10332 [8] definisce i requisiti chimici e meccanici di una carta con un elevato grado di permanenza e durabilità. Tale carta, secondo la norma, è destinata ad una limitata selezione di documenti, libri, disegni, stampe e altro che, per la loro rilevanza storica, legale o di altro tipo, devono essere conservati per un tempo il più lungo possibile in archivi, biblioteche e altri ambienti protetti. Inoltre si può utilizzare per interventi di conservazione e restauro. Tale norma si riferisce ad una carta con standards qualitativi più elevati rispetto alla norma UNI EN ISO 9706 [9] che riguarda la carta destinata ad ogni tipo di documentazione che debba essere conservata per un prolungato periodo e principalmente carta per scrivere, per stampa, per fotocopie.

Requisiti degli inchiostri per i documenti in carta. – La natura degli inchiostri influenza la qualità di un documento. Le mediazioni grafiche devono mantenersi il più possibile inalterate, essendo loro richiesti requisiti di stabilità e durabilità; in altre parole, non devono manifestare apprezzabili cambiamenti nelle proprietà che influenzano la leggibilità e la possibilità di copia o conversione in altri supporti.

Gli inchiostri devono pertanto essere resistenti alla abrasione, alla luce, al calore, all'acqua, ad agenti chimici di varia natura. Inoltre non devono provocare uno scadimento delle caratteristiche proprie della carta che funge da sup-

---

[8] UNI 10332 *"Documentazione e informazione. Carta per documenti. Requisiti per la massima permanenza e durabilità"*.

[9] UNI EN ISO 9706 *"Informazione e documentazione. Carta per documenti. Requisiti per la permanenza"*. La sigla EN significa che tale norma costituisce il recepimento della norma europea EN ISO 9706 che a sua volta costituisce il recepimento della norma internazionale ISO 9706.

porto (basti pensare ad esempio ai manoscritti corrosi o addirittura perforati dagli inchiostri ferrogallici).

Ricerche effettuate da diversi laboratori nel mondo hanno consentito di elaborare una norma internazionale pubblicata da ISO (International Organization for Standardization), la norma ISO 11798 [10], dove vengono specificati i requisiti ed i metodi di prova per valutare la permanenza e la durabilità degli inchiostri da scrivere, da stampa e da copia da usarsi nella stesura di documenti in carta che devono essere conservati per un lungo periodo di tempo.

Requisiti di materiali e tecniche per le legature di documenti. – Il tempo di vita di un documento è legato oltre che alla qualità del supporto e degli inchiostri anche alla qualità dei materiali e alle tecniche per la legatura. La scelta dei materiali (carte, cartoni, adesivi, filo, ecc.) e i tipi di lavorazione per la legatura di documenti di nuova acquisizione o per la rilegatura di volumi danneggiati deve consentire la permanenza dei materiali stessi e la durabilità in situazione di normale uso. Inoltre non devono esercitare alcuna azione nociva nei confronti del documento da conservare.

I requisiti sono descritti in una norma internazionale di prossima pubblicazione, la norma ISO/DIS 14416 [11] dove vengono date indicazioni sulla scelta dei materiali, tecniche di legature di libri, periodici e in genere di documenti di archivio che hanno particolari requisiti di permanenza e durabilità. Vengono definiti quattro diversi tipi di lavorazione sulla base sia delle condizioni originali del materiale al quale deve essere applicata la legatura, sia del tipo di uso previsto per il documento.

Condizioni di conservazione

La qualità dei materiali costituenti i documenti gioca un ruolo fondamentale nella prevenzione cosìcome la loro conservazione in un ambiente "sicuro", cioè in un ambiente in cui essi siano protetti nei confronti dei numerosi agenti esterni di degradazione. Questi possono essere identificati nel modo seguente:

---

[10] ISO 11798 *"Information and documentation - Permanence and durability of writing, printing and copying on paper-Requirements and test methods"*.

[11] ISO/DIS 14416 *"Information and documentation - Requirements for binding of books, periodicals, serials and other paper documents for archive and library use - Methods and materials"*.

- le condizioni termoigrometriche dell'aria dell'ambiente di conservazione;
- le radiazioni elettromagnetiche provenienti da sorgenti di luce naturale ed artificiale;
- la qualità dell'aria;
- le caratteristiche degli alloggiamenti.

Per quanto riguarda le *condizioni termoigrometriche dell'aria*, i materiali di cui sono costituiti i documenti (carta, pergamena, papiro, cuoio, ecc.), essendo igroscopici, tendono sempre ad entrare in equilibrio con l'ambiente circostante e se la temperatura e l'umidità relativa vengono mantenuti entro limiti accettabili, il rischio maggiore per la conservazione deriva dall'entità della variazione nel tempo di tali grandezze. I danni dovuti alle non idonee condizioni di conservazione dei documenti sono stati descritti per i vari materiali nei capitoli specifici; in questa sede basti solo ricordare che variazioni troppo brusche nei valori termoigrometrici inducono variazioni dimensionali con conseguente deformazione dei supporti, delle legature, possibile distacco di pigmenti e inchiostri, ecc., oltre al fatto che valori non appropriati influenzano fortemente, tra l'altro, anche i processi di deposizione [12] delle particelle sospese e degli inquinanti. È necessario quindi realizzare nei luoghi preposti alla conservazione valori termici e igrometrici idonei e senza variazioni.

Per quanto riguarda le *radiazioni elettromagnetiche*, queste sono comunque dannose e provocano variazioni di temperatura della superficie sulla quale vanno a incidere. L'entità del danno dipende dalla lunghezza d'onda e intensità della radiazione, dal tempo di esposizione del materiale, dal tipo di materiale come ad esempio carte contenenti lignina e/o emicellulose. Infatti la lignina, contenuta in tutte le materie prime fibrose ad eccezione delle cellulose completamente bianchite e la pasta straccio, è molto sensibile alla luce, la quale provoca una reazione fotochimica con conseguente imbrunimento della carta. Particolarmente intenso è l'effetto prodotto dai raggi ultravioletti, più energetici, poiché sono fortemente assorbiti dalla lignina. Basti pensare al veloce ingiallimento di un foglio di giornale, che contiene alte percentuali di lignina, quando viene esposto al sole per poche ore. Tuttavia anche le cellulose bianchite tendono, sebbene in misura minore, ad ingiallire se esposte alla luce solare per le alterazioni che essa provoca sulle emicellulose e sulle cellulose degradate che si formano durante la sbianca. L'illuminazione solare diretta deve quin-

[12] Deposizione: insieme di processi di trasferimento degli inquinanti e delle particelle sospese dall'atmosfera alla superficie del documento.

di essere evitata; gli impianti di illuminazione devono avere filtri in grado di eliminare le radiazioni più pericolose e l'illuminamento deve essere il minimo indispensabile.

Per quanto riguarda la *qualità dell'aria* il problema è quello di controllare le concentrazioni degli inquinanti, sia solidi che gassosi, presenti nell'aria dell'ambiente di conservazione dei documenti. L'inquinamento interno può essere definito come qualsiasi alterazione delle caratteristiche chimico-fisiche dell'aria, determinata sia da variazioni di concentrazione dei suoi normali costituenti sia e soprattutto dalla presenza di sostanze estranee alla sua normale composizione in grado di provocare danni ai documenti conservati all'interno di tali ambienti. Gli inquinanti che si considerano più importanti sono: anidride solforosa, ossidi di azoto, ozono, particolato.

L'anidride solforosa, comune inquinante di tutte le atmosfere urbane, è assorbita dai materiali e lentamente trasformata in acido solforico: ciò riduce il pH e degrada la cellulosa fino alla perdita delle sue essenziali proprietà meccaniche, effetto favorito da tracce di metalli pesanti (rame, ferro, ecc.) che agiscono da catalizzatori. Anche la pergamena può subire in ambiente acido la demolizione idrolitica del collagene. Se la carta contiene lignina ed emicellulose l'assorbimento di anidride solforosa è incrementato, cosìcome l'assorbimento iniziale è incrementato da un aumento di umidità relativa.

L'azione dell'anidride solforosa è ancora più forte in presenza di composti ossidanti (effetto sinergico) come ad esempio gli ossidi di azoto. La loro azione simultanea porta ad un notevole abbassamento del pH.

Particolarmente attiva è l'azione dell'ozono che, essendo piuttosto instabile, decade rapidamente costituendo un potente ossidante nei confronti delle sostanze organiche insature e quindi dei materiali costituenti i documenti.

Il particolato, cioè l'insieme delle particelle sospese nell'aria in fase liquida e/o solida con dimensioni variabili tra 0,001 e 50 μm, può essere di natura molto variabile. Dal punto di vista qualitativo, il particolato può essere composto da aereosol e cioè da goccioline d'acqua contenenti ioni idrosolubili (solfati, nitrati, cloruri, ecc.), da particelle solide di silice, silicati, ossidi metallici, idrocarburi, acidi organici, microrganismi, spore, pollini, ecc.). La deposizione di particolato risulta pericoloso in quanto, soprattutto in presenza di elevati valori di umidità relativa o di fenomeni di condensa sulle superfici, esercita direttamente una azione chimica corrosiva sulle superfici stesse, oltre a formare uno strato coprente e a innescare possibili fenomeni di colonizzazione da parte di microrganismi.

È importante sottolineare che esistono correlazioni tra l'azione degli inquinanti e le condizioni climatiche dell'ambiente ed è quindi importante, oltre al

controllo della temperatura, della umidità relativa, della illuminazione naturale e artificiale, garantire, per una corretta prevenzione, che le concentrazioni degli inquinanti siano mantenute al di sotto di certi valori.

Per quanto riguarda le *caratteristiche degli alloggiamenti*, è importante che le scaffalature debbano essere progettate e realizzate tenendo conto delle caratteristiche del materiale da conservare e devono consentire facilità di estrazione e reinserimento dei documenti al fine di evitare sollecitazioni meccaniche sugli stessi. Le scaffalature devono essere poste ad una distanza minima di 25 cm dai muri perimetrali esterni per consentire la circolazione dell'aria e devono avere resistenza meccanica adeguata al carico. Le scaffalature, inoltre, devono essere realizzate con materiali che non rilascino, per evaporazione o contatto, sostanze che possono essere dannose per i documenti da conservare come ad esempio sostanze acide e/o ossidanti.

Anche le cartelline e i contenitori destinati alla conservazione dei documenti, entrambi costituiti da materiali cellulosici, devono avere particolari requisiti. Essi devono proteggere dalla polvere, dallo sporco e dall'umidità e non devono esercitare alcuna azione dannosa in altre parole non devono attentare alla permanenza e durabilità del documento da conservare. I requisiti di massima dei contenitori e cartelline devono essere i seguenti:

- la carta o il cartone deve avere pH alcalino, riserva alcalina e contenuto di lignina limitato;
- non devono esercitare effetti negativi sulle proprietà ottiche e meccaniche dei documenti che contengono;
- preferibilmente non devono essere colorate e se lo sono non devono contenere tinte e pigmenti che stingono quando la carta o il cartone è bagnato;
- se contengono adesivi, essi non devono essere dannosi per i documenti;
- non dovrebbero contenere ganci, chiodi metallici, ecc. altrimenti devono essere di un metallo non corrosivo;
- devono avere requisiti di resistenza meccanica.

Norme sulle condizioni di conservazione. – Qui di seguito si dà conto delle norme riguardanti gli ambienti di conservazione solo per quelli che sono gli aspetti generali.

La norma UNI 10586 "*Condizioni climatiche per ambienti di conservazione di documenti grafici e caratteristiche degli alloggiamenti*" si applica agli ambienti dove si conservano documenti grafici costituiti essenzialmente da materiale cartaceo e membranaceo per i quali sia necessaria la conservazione per un tempo indefinito, in edifici di nuova costruzione o preesistenti. La norma definisce i parametri microclimatici (grandezze e valori limite) per i diversi ambien-

ti di conservazione che vengono distinti in locali di deposito, locali per la consultazione, lettura ed esposizione, locali per la fotoriproduzione e il restauro, locali di accesso e di servizio. Per ciascuno di tali ambienti vengono precisati: condizioni termoigrometriche (temperatura e umidità relativa), concentrazioni massime dei maggiori inquinanti atmosferici (anidride solforosa, ossidi di azoto, ozono, polvere), dati relativi alla illuminazione. La seconda parte della norma prescrive le caratteristiche delle scaffalature (materiali e norme costruttive e di collocazione) e della carta destinata alla fabbricazione dei contenitori dei documenti. Infine la norma è corredata da due appendici informative: nella prima si trovano indicazioni generali sulle strutture murarie, sugli impianti antincendio, sugli apparecchi di misurazione dei parametri termoigrometrici e sulle modalità di misurazione del livello di inquinamento; nella seconda si trovano alcune osservazioni sulle cautele da adottare durante le rilevazioni di alcune grandezze ambientali in relazione alle più comuni apparecchiature di misurazione.

La norma UNI 10829 "*Beni di interesse storico e artistico. Condizioni ambientali di conservazione. Misurazione ed analisi*" prescrive una metodologia per la misurazione delle grandezze ambientali termoigrometriche e di illuminazione ritenute significative ai fini della conservazione di beni di interesse storico e artistico. Fornisce inoltre indicazioni relative alle modalità di elaborazione e sintesi dei dati attraverso parametri riassuntivi utili a caratterizzare gli andamenti delle grandezze ambientali per una loro valutazione finalizzata al contenimento dei processi di degradazione. La norma considera solamente le condizioni ambientali termiche, igrometriche e luminose e non i criteri e i metodi per tale valutazione che è affidata agli esperti della conservazione. Infine la norma è corredata da quattro appendici, di cui tre informative e una normativa. La prima fornisce i valori consigliati delle grandezze ambientali per categorie di materiali e di oggetti; nella seconda è riportato un esempio di scheda per la raccolta delle informazioni sulla storia climatica degli oggetti; la terza dà suggerimenti per la corretta esecuzione delle misurazioni e nella quarta sono fornite le modalità per ricavare i valori dei parametri che devono essere calcolati.

In fase di pubblicazione sono il progetto di norma ISO/CD 16245 "*Information and documentation. Archives boxes and file covers for paper and parchment documents*" che fornisce i requisiti di contenitori e cartelline destinati alla conservazione di documenti in carta e pergamena e il progetto di norma ISO/CD 15659 "*Information and documentation. Papers and boards intended for long-term storage in contact with documents. Discoloration test*" che descrive un test per misurare la tendenza di una carta o di un cartone a causare alterazioni ottiche, normalmente un imbrunimento, a documenti in

carta adiacenti e quindi fornisce un metodo per stabilirne l'idoneità all'uso quando essi devono venire a contatto con i documenti per un lungo periodo di tempo.

A conclusione di quanto esposta finora, una sola considerazione: se prevenire vuol dire anche restaurare con meno frequenza o, forse, non restaurare più, è doveroso che gli investimenti siano rivolti soprattutto al settore della prevenzione.

MARIA TERESA TANASI

BIBLIOGRAFIA

G. CALABRÒ, *La carta. Storia e vicissitudini attraverso i secoli,* in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», XXXVI (1980), pp. 241-249.
G. IMPAGLIAZZO-D. RUGGIERO-M.T. TANASI, *Una iniziativa in materia di conservazione per la salvaguardia dei futuri documenti,* in CENTRO DI FOTORIPRODUZIONE, LEGATORIA E RESTAURO DEGLI ARCHIVI DI STATO, *Le scienze applicate nella salvaguardia e nella riproduzione degli archivi*, Roma, UCBA, 1989, pp. 29-40 (Quaderni della Rassegna degli Archivi di Stato, 56).
G. CALABRÒ-F. SAVAGNONE-M.T. TANASI, *Le carte permanenti: scelta dei test e delle condizioni di invecchiamento artificiale,* in «Cellulosa e Carta», 3 (1991), pp. 43-48.
G. CALABRÒ-F. SAVAGNONE-M.T. TANASI, *Artificial ageing conditions and quality control tests for evaluating the permanence of paper,* in «Nouvelles de l'ARSAG», 8 (1992), pp. 46-49.
M.T. TANASI, *La carta durevole per la conservazione in Italia,* in «Cab Newsletter», 3 (1992), pp. 9-10.
M.T. TANASI, *Carta durevole per la conservazione: gli standard,* in «Cab Newsletter», 14 (1994), pp. 10-11.
M.T. TANASI-G. PAQUARIELLO, *I documenti grafici: quale conservazione?,* in «Unificazione e Certificazione», XL (1996), pp. 42-43.
M.T. TANASI, *Una norma per gli ambienti di conservazione dei documenti grafici,* in «Cab Newsletter», 4 (1998), pp. 4-5.
M.T. TANASI, *La conservazione dei documenti d'archivio,* in «Rivista storica del Lazio, anno VI, 8, quaderno n.1, (1998), pp. 219-225.
S. PALAZZI, *La normazione tecnica e la sua applicazione ai beni culturali. Il caso dei documenti grafici,* in *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici*, II, Torino, Umberto Allemandi & C., 1999, pp. 83-88.

M.T. TANASI, *Strumenti normativi per la conservazione dei supporti scrittori antichi e moderni,* in *Atti del convegno Il Materiale scrittorio. Papiri, pergamene, carta*, Lucca 2000, pp. 151-156.

Regio decreto 13 gennaio 1910, *relativo alla unificazione dei tipi di carta in uso presso le Amministrazioni dello Stato,* in "Gazzetta Ufficiale" 18 febbraio 1910, n. 40.

Regio Decreto Legge 19 dicembre 1936, n. 2380, *Norme per garantire la conservazione della carta e della scrittura di determinati e documenti,* in "Gazzetta Ufficiale" 9 febbraio 1937, n. 32.

Decreto interministeriale 9 marzo 1987, n.172, *Regolamento di esecuzione della legge 5 giugno 1985, n. 283, recante utilizzazione, nell'ambito delle amministrazioni pubbliche, di prodotti cartari con standards qualitativi minimi in relazione all'uso cui devono venire destinati,* in "Gazzetta Ufficiale" 5 maggio 1987.

ISO 5630/3 - *Paper and board - Accelerated ageing - Part 3 - Moist heat treatment at 80°C and 65% relative humidity.*

UNI 10332 - *Documentazione e informazione. Carta per documenti. Requisiti per la massima permanenza e durabilità.*

UNI EN ISO 9706 - *Informazione e documentazione. Carta per documenti. Requisiti per la permanenza.*

ISO 11798 - *Information and documentation - Permanence and durability of writing, printing and copying on paper - Requirements and test methods.*

ISO/DIS 14416 - *Information and documentation - Requirements for binding of books, periodicals, serials and other paper documents for archive and library use - Methods and materials.*

UNI 10586 - *Condizioni climatiche per ambienti di conservazione di documenti grafici e caratteristiche degli alloggiamenti.*

UNI 10829 - *Beni di interesse storico e artistico. Condizioni ambientali di conservazione. Misurazione ed analisi.*

ISO/CD 16245 - *Information and documentation - Archives boxes and file covers for paper and parchment documents.*

ISO/CD 15659 - *Information and documentation - Papers and boards intended for long-term storage in contact with documents - Discoloration test.*

La prevenzione al degrado biologico

Introduzione

Il patrimonio documentario rappresenta una delle più grandi ricchezze del nostro Paese e quindi, come tale, deve essere necessariamente tutelato. Troppo spesso però, per negligenza, incuria, mancanza d'investimenti, è soggetto a rischi di varia natura che se non eliminati possono causarne il degrado.

Ogni documento si deteriora innanzi tutto per quel processo d'invecchiamento, che è naturale e proprio di tutte le sostanze che contribuiscono alla formazione del supporto cartaceo. Vi sono, infatti, processi di natura chimico – fisica che si attivano fin dal momento della manifattura dei materiali costitutivi del documento: si pensi ai processi di trasformazione dei componenti della carta, degli additivi, dei collanti, degli inchiostri ecc. Ma accanto a tali fattori interni, concorre quel complesso di fattori legato alle caratteristiche climatico – ambientali esterne, alle condizioni termoigrometriche dei locali di conservazione, alle loro condizioni igieniche e di quelle dei documenti stessi, alla presenza di agenti biologici (funghi, batteri, insetti), alle calamità naturali ed infine al danno provocato dall'uomo durante il prelievo, la consultazione e la ricollocazione del materiale archivistico.

Ne consegue, pertanto, che la prevenzione è l'unica strada da percorrere se si vuole perseguire la conservazione del materiale scrittorio.

Gli interventi preventivi hanno lo scopo di eliminare le cause di degrado affrontando il problema conservativo secondo il seguente ordine:

1. eliminazione delle carenze strutturali dei depositi archivistici (infiltrazioni d'acqua, assenza di impianti antincendio e antifurto ecc.);
2. controllo termoigrometrico ed eventuale condizionamento ambientale;
3. spolveratura dei documenti e delle scaffalature e relativa igiene ambientale dei locali di deposito;
4. conservazione della documentazione (in particolare le carte sciolte) in idonei contenitori;
5. sistemazione, alle finestre, di schermature da radiazioni improprie;
6. dotazione di reti di protezione (zanzariere a trama fitta) alle finestre utilizzate per l'aerazione dei locali, allo scopo di evitare l'ingresso d'insetti e volatili in genere;
7. disposizione e utilizzo razionale delle scaffalature e degli arredi;
8. collocazione di "trappole entomologiche" all'interno dei depositi per il

monitoraggio della presenza di insetti dannosi alla documentazione e agli arredi [1].

Tra i vari argomenti a carattere preventivo che potrebbero essere affrontati, in questo scritto si è data la precedenza al controllo delle condizioni ambientali dei locali conservativi, alla spolveratura dei documenti, all'igiene dei locali di conservazione e ad un uso più funzionale degli arredi. Queste operazioni, infatti, se correttamente eseguite, sono sufficienti a garantire un buono stato di conservazione del materiale documentario.

Il controllo delle condizioni ambientali

La temperatura e l'umidità relativa. – Per lo sviluppo degli agenti biologici è necessario che, oltre alla presenza di sostanza organica, vi siano condizioni microclimatiche favorevoli. È noto, infatti, come fattori ambientali quali la temperatura, l'umidità e, in misura minore, la luce, influenzano la germinazione delle spore. È vero anche che le infezioni possono essere contratte in qualsiasi momento della vita del documento. In alcuni casi l'infezione può essere stata trasmessa per contatto con altri documenti infetti o da microrganismi e spore presenti nell'aria, nella polvere o trasportati dall'uomo.

Le carte e le pergamene, materiali di differente qualità, più o meno invecchiate o variamente igroscopiche, potrebbero avere un comportamento diverso sia di fronte ad eventuali azioni da parte di agenti patogeni, sia in presenza di condizioni ambientali non idonee. Il controllo della temperatura e dell'umidità relativa permette di valutare le condizioni ambientali di ogni singolo ambiente di deposito e quindi, di fronte a situazioni che lo richiedono, di risolvere i problemi più urgenti con immediati interventi. Anche se va detto, che la conservazione in ambienti controllati, da sola non è sufficiente a garantire nel tempo l'integrità del materiale documentario, ma deve entrare a fare parte di tutta quella serie di interventi precedentemente accennati.

Per quanto riguarda la temperatura, va considerato che non influisce solo sullo sviluppo dei microrganismi ma, a valori elevati, provoca danni di natura chimico – fisica (infragilimento, invecchiamento accelerato ecc.) ai supporti sia cartacei che pergamenacei.

I funghi, rispetto ai valori di temperatura, si suddividono in tre gruppi: termofili, mesofili e psicrofili. I primi presentano un optimum di sviluppo intorno ai 40℃, un limite minimo a 20℃ ed un massimo a 58℃. I secondi, che rap-

---

[1] Vedi in questo volume l'articolo *L'entomologia negli archivi* di E. Ruschioni ed E. Veca.

presentano la maggioranza, hanno una crescita ottimale dai 25℃ ai 35℃, con limiti compresi tra i 10℃ e i 40℃.

Il terzo gruppo, vale a dire gli psicrofili, comprende microrganismi con optimum d'accrescimento intorno ai 7/10℃. Per quanto riguarda i batteri,invece, possono sopravvivere a temperature limiti (-25/+70℃). Il controllo ed il mantenimento della temperatura a valori inferiori ai 20℃ permette di rallentare lo sviluppo dei biodeteriogeni, anche se l'importanza che gioca tale fattore è da porsi strettamente in relazione alla quantità di umidità presente nell'aria e di conseguenza sul supporto documentario. I microrganismi, infatti, necessitano per la crescita di un'elevata disponibilità d'acqua, di una temperatura tra i 20/28℃. e di un pH compreso fra i 5,4 e i 6,8. La carta costituita da fibre di cellulosa e la pergamena formata da collagene, sono materiali altamente igroscopici e, in presenza di un'umidità eccessiva, assorbono parte del vapore acqueo contenuto nell'aria. Qualora il contenuto d'acqua sui materiali archivistici sia superiore all'8 – 10% in peso, fungono da substrato nutritivo, di conseguenza le spore, presenti in ogni modo in ambiente, possono germinare, riprodursi, dando luogo al degrado del materiale.

Per limitare lo sviluppo dagli agenti biologici è necessario che all'interno dei locali di conservazione le condizioni termoigrometriche siano mantenute entro i 14/20℃ di temperatura e il 50/60% d'umidità relativa [2] (U.R.)[3].

L'umidità relativa si misura in percentuale e varia dallo 0% al 100% (a differenza della umidità assoluta (U.A.) [4] che si misura in gr/metro cubo o gr/kg). Superato tale valore, corrispondente al grado di saturazione (S.) [5], la percentuale di vapore acqueo eccedente dà origine alla condensazione [6]. Questa si deposita inizialmente sulle superfici fredde (pareti, scaffalature metalliche, pavimenti) e, successivamente, anche sulla documentazione.

In generale si può affermare che per mantenere costante l'umidità relativa è

---

[2] Norme UNI 10586, 1997, "Condizioni climatiche per ambienti di conservazione di documenti grafici e caratteristiche degli alloggiamenti".

[3] Per umidità relativa si intende, in un volume costante ad una determinata temperatura, la quantità di vapore acqueo contenuto nell'aria, rispetto a quella massima che può essere contenuta, senza dar luogo a fenomeni di condensazione (U.R.=U.A. x 100 : S.).

[4] L'umidità assoluta è la quantità di acqua, sotto forma di vapore, presente in un determinato ambiente.

[5] La saturazione è la quantità massima di vapore acqueo che un determinato volume può contenere ad una determinata temperatura.

[6] La condensazione è il passaggio dell'acqua dallo stato di vapore allo stato liquido.

sufficiente mantenere invariata la temperatura. Questo è possibile allorché si tiene in considerazione un locale completamente isolato con l'esterno, cosa non riscontrabile con i locali di deposito degli Archivi di Stato, i quali generalmente sono influenzati dai fattori climatici esterni all'edificio. Solo in rarissimi casi, infatti, gli edifici utilizzati sono stati costruiti per assolvere alle funzioni di deposito del materiale archivistico. In determinate situazioni, pertanto, possono manifestare tutte le mancanze strutturali che si sono accumulate nel tempo in seguito a rifacimenti e adattamenti vari.

Si rende quindi necessario il controllo costante delle condizioni termoigrometriche all'interno dei depositi per mezzo d'apparecchi registratori, termoigrografi o centraline, per la rilevazione continua dei valori di temperatura e d'umidità relativa. I termoigrografi, in dotazione ormai in tutti gli Archivi di Stato, permettono una registrazione, su un diagramma, convertibile da giornaliero a settimanale o mensile, sono inoltre dotati d'orologeria al quarzo e di pennini auto inchiostranti. L'elemento sensibile della temperatura è di tipo bimetallico il quale, con il variare della stessa, si deforma provocando lo spostamento di un braccio porta pennino. Per quanto riguarda l'umidità relativa, l'elemento sensibile è costituito da un fascio di capelli umani o, nei modelli più recenti, in fibra sintetica. La variazione dell'umidità provoca un'estensione o contrazione del fascio di capelli che, a sua volta, produce uno spostamento del secondo braccio. Questo tipo d'apparecchiatura richiede una taratura periodica, soprattutto se rimane inutilizzato per diverso tempo o usato in ambienti particolarmente asciutti.

L'utilizzo dei termoigrografi rende necessaria la trascrizione su delle schede riassuntive dei valori minimi e massimi rilevati, in modo tale da poter predisporre dei grafici per una più immediata visualizzazione della situazione ambientale (figg. 1 e 2).

Le rilevazioni eseguite, invece, con le centraline permettono, per mezzo di sonde, di visualizzare ed eventualmente memorizzare i valori minimi, massimi e medi di diversi locali contemporaneamente. I dati memorizzati possono essere trasferiti ad un elaboratore remoto sotto forma di *file* e quindi, è possibile : comunicare tra gli strumenti ed un PC, trasformare i dati in grafici e tabelle, impostare la durata del rilievo, acquisire, tramite appositi sensori, misurazioni riguardanti la luce, le radiazioni, la velocità dell'aria, la concentrazione di gas ecc. Allo stato attuale, le centraline elettroniche, sono poco presenti negli archivi di Stato vuoi per il costo ancora relativamente elevato in rapporto ai termografi, ma soprattutto per la carenza di personale specializzato. Al contrario, tale apparecchiature, sono molto utilizzate per il monitoraggio di ambienti museali, sale di esposizione, mostre, ecc. (fig. 3).

Il rilievo costante delle condizioni termoigrometriche ambientali permette di valutare:

– il rapporto tra l'umidità relativa e la temperatura;
– la durata degli eccessi termoigrometrici;
– il tempo d'equilibrio ambiente – materiali;
– il tempo di sviluppo degli agenti biologici.

Tali rilevazioni consentono di venire a conoscenza di un problema, spesso trascurato, che nel tempo può provocare danni irreparabili alla documentazione e quindi di intervenire con tutte quelle attrezzature quali umidificatori, deumidificatori e condizionatori indispensabili per riportare i valori termoigrometrici entro limiti più accettabili.

Naturalmente, l'installazione di un funzionale impianto di condizionamento dell'aria implica, necessariamente, un attento e particolareggiato studio, oltre che delle condizioni termoigrometriche ambientali, anche delle condizioni strutturali dell'edificio.

In alcune situazioni, una leggera aerazione (se necessario preventivamente riscaldata e adeguatamente filtrata per evitare di introdurre sostanze inquinanti nei locali di deposito) può essere utile ad abbassare la percentuale d'umidità presente nell'aria. In conseguenza di tale effetto, l'aerazione permette, infatti, di attenuare "l'effetto serra", di eliminare per quanto possibile ristagni d'aria e quindi, di evitare fenomeni sia di saturazione sia di condensazione.

Nell'installazione di un corretto impianto di ventilazione è necessario individuare la posizione più idonea (in funzione sia delle necessità, sia della disposizione delle scaffalature) dove disporre le bocchette d'immissione dell'aria.

La luce. – La luce è un insieme di radiazioni suddivisibili in funzione della lunghezza d'onda in: radiazioni invisibili ultravioletto (da zero a 400 nanometri), radiazioni visibili (tra i 400 ed i 720 nm) e radiazioni invisibili infrarosso (> ai 720 nm). Le radiazioni più dannose per il materiale d'archivio sono quelle con una lunghezza d'onda più corta, gli ultravioletti. Questi, emessi soprattutto dalla luce solare, provocano danni irreversibili sui supporti cartacei: ingiallimento, infragilimento e distruzione delle fibre, decolorazione degli inchiostri.

Danni sono causati anche dal calore emesso dalle radiazioni infrarosse, contenute, oltre che nella luce naturale, anche in quella delle lampade ad incandescenza: imbarcamento delle carte e delle pergamene, distacco dei colori delle tele e delle tavole pittoriche, invecchiamento accelerato di qualsiasi tipo di supporto ecc..

L'alterazione provocata da questo tipo di radiazioni dipende dalla capacità d'assorbimento e quindi dalle diverse caratteristiche del materiale.

Per una corretta conservazione del materiale documentario è necessario eliminare l'ultravioletto e ridurre sia l'infrarosso sia il visibile. I danni provocati dalle radiazioni ultraviolette e infrarosse si possono prevenire ponendo davanti alle sorgenti luminose dei filtri, che possono essere costituiti sia di materiale acrilico sia di vernici filtranti. I primi, sono delle plastiche speciali trasparenti che hanno la proprietà di trattenere una gran quantità di radiazioni ultraviolette e resistono fino ad una temperatura di 100℃ e a 3000 ore d'esposizione alla luce diretta del sole. Alcune di queste, utilizzate in particolar modo nel corso di esposizioni di materiale molto sensibile, bloccano completamente le radiazioni UV.

Le vernici anti UV, da applicare direttamente alle vetrate, sono molto efficaci, anche se hanno una durata limitata nel tempo.

Oltre a questo tipo d'intervento devono essere in ogni modo osservate alcune norme di prevenzione qui di seguito elencate:

- evitare di esporre i documenti alla luce diretta del sole (a tale scopo sono sufficienti anche delle tende da applicare alle finestre più esposte alle radiazioni solari);
- mantenere il materiale a distanza di sicurezza da lampade incandescenti;
- ridurre il tempo di esposizione della documentazione alle radiazioni nocive (avvalendosi eventualmente d'interruttori a tempo);
- mantenere, all'interno dei locali di conservazione, una quantità media d'illuminamento non superiore ai 75 lux [7] (fig. 4);
- utilizzare lampade a bassa emissione di calore.

Anche una scarsa illuminazione può comportare, indirettamente, problemi alla documentazione in quanto favorisce la presenza di alcune specie entomologiche (insetti lucifughi) che abitualmente frequentano i depositi archivistici (ecco perché non è consigliabile mantenere perennemente al buio i locali di conservazione); la maggior parte dei microrganismi, invece, si sviluppa indifferentemente sia al buio sia alla luce.

Diverso è il discorso quando si parla di conservazione o esposizione all'interno di bacheche o vetrine. In questi casi, oltre agli accorgimenti precedentemente descritti, particolarmente utili risultano essere alcuni vetri che trattengono fino al 97% della luce ultravioletta. Sono dei vetri antiriflessi, trattati con

---

[7] Unità di misura corrispondente ad un lumen/m^2, misurabile con il Luxmetro.

un rivestimento a base di *silicio,* che lasciano inalterata la trasparenza e quindi la luminosità dell'oggetto esposto.

È necessario, inoltre, non superare, secondo la diversa sensibilità dell'oggetto, la quantità d'illuminamento descritta nella tabella che segue:

Manoscritti - disegni - seta - stampe - acquerelli	50 lux
Tessile - cuoio - arazzi	75 lux
Pitture ad olio - avorio - legno	150 lux
Metalli - ceramiche - vetri - minerali	300 lux

È chiaro che le lampade utilizzate per l'illuminazione degli oggetti esposti, devono essere posizionate all'esterno delle vetrine per evitare che il calore emesso influenzi il microclima all'interno di queste ultime.

La spolveratura dei documenti e l'igiene dei locali di conservazione. – Nell'atmosfera, oltre a composti chimici in fase gassosa o liquida (azoto, ossigeno, argon, vapore acqueo, anidride carbonica) sono presenti inquinanti di natura chimica (acido cloridrico, acido fluoridrico, acido solforico, ossido di carbonio, ammoniaca ecc.) che, insieme agli inquinanti biologici (spore fungine, batteri, uova d'insetti), contribuiscono alla formazione della polvere.

Gli inquinanti chimici, oltre ad essere dannosi per la salute dell'uomo, possono provocare danni di natura chimico fisica (soprattutto in presenza di un'umidità relativa elevata) sia ai supporti documentari sia alle scaffalature utilizzate per la conservazione.

Gli inquinanti biologici trovano nella polvere il loro habitat elettivo dove possono sopravvivere per anni sotto forma di vita latente. In presenza di favorevoli condizioni di temperatura e umidità possono, però, svilupparsi, degradando mediante l'attività metabolica, le sostanze di natura organica di cui sono costituiti i materiali archivistici.

La spolveratura dei documenti, assieme ad una più generale igiene dei locali di deposito, rappresenta un'operazione fondamentale per una buona conservazione. Questo, anche, per renderli idonei alla pari di qualsiasi altro ambiente di lavoro frequentato da personale che ha il compito, di prelevare o risistemare la documentazione.

Molto spesso tale operazione è affidata a ditte che limitano i loro interventi ad una superficiale pulizia, avvalendosi, in alcuni casi, di un piumino con il quale la polvere è spostata da una superficie ad un'altra, senza risol-

vere assolutamente il problema. Per non parlare dei danni provocati dal personale incaricato di eseguire l'intervento di spolveratura, sia durante il prelievo ed il trasporto della documentazione che nell'esecuzione delle operazioni.

Durante l'operazione di spolveratura si viene a contatto con del materiale non frequentemente consultato, pertanto è indispensabile eseguire un controllo preliminare dello stato di conservazione dei documenti, che sarebbe opportuno fosse eseguito da parte del personale dell'Amministrazione.

Gli aspetti più importanti da seguire durante tale selezione sono:

- controllo dello stato di conservazione dal punto di vista fisico (presenza di documenti deteriorati a causa dell'azione di microrganismi, insetti, roditori o indeboliti per l'asportazione dei collanti, materiale che si sfalda durante la manipolazione ecc.);
- misurazione della quantità d'acqua presente sulla documentazione. In questi casi si rende necessaria una preventiva asciugatura in quanto un'eccessiva quantità d'umidità (>10% in peso) ostacola la rimozione della polvere;
- controllo dell'eventuale presenza di agenti biologici e quindi segnalazione ai laboratori competenti per le relative analisi;
- controllo preliminare dei nuovi versamenti.

Di conseguenza è necessario annotare su un registro il materiale da sottoporre a spolveratura e quello da destinare ad altro intervento (asciugatura, restauro, analisi, disinfezione). È importante anche, una volta svuotate le scaffalature, eseguire un controllo sullo stato di conservazione dei palchetti (presenza di ruggine, ripiani pericolanti, danni provocati da insetti xilofagi, sulle scaffalature lignee).

Si possono raffigurare due tipi d'interventi di spolveratura: uno ordinario da eseguire con cadenza biennale, che non comporta lo spostamento della documentazione dalle scaffalature e uno straordinario che andrà eseguito dopo una verifica sulla reale necessità del trattamento, che prevede il prelievo del materiale documentario.

L'intervento ordinario consiste nella depolveratura esterna della documentazione eseguita con aspirapolvere dotato di bocchette adatte a raggiungere i punti meno accessibili, da utilizzare anche per la pulizia dei ripiani delle scaffalature. La pulizia di questi ultimi, eseguita mediante un panno antistatico o con alcool etilico (da usare solo su quelle metalliche), dovrà interessare anche i montanti delle scaffalature e i ripiani superiori degli armadi.

Non è consigliabile l'uso sulle scaffalature lignee di eventuali prodotti inset-

ticidi a scopo "preventivo" se non in presenza di una infestazione in atto.

L'intervento straordinario, invece, prevede il prelievo dei documenti iniziando dai ripiani più alti ed il trasporto in contenitori chiusi per evitare che venga dispersa negli ambienti circostanti, polvere contenente eventuali agenti biologici. È un intervento che va eseguito all'interno di cappe aspiranti e con tecniche ed attrezzature adeguate alla natura del materiale.

La spolveratura è eseguita manualmente o mediante apparecchiature meccaniche.

La spolveratura manuale. – È un intervento lento e quindi dispendioso, va limitato a quei documenti che, per il loro cattivo stato di conservazione (documenti deteriorati dall'azione sia di agenti biologici sia fisici, legature disfatte ecc.) o perché particolarmente pregiati (codici miniati, mappe), non si ritiene opportuno sottoporre a quella meccanica.

L'intervento è eseguito spazzolando, mediante una pennellessa molto morbida, le singole pagine dei documenti eliminando, oltre alla polvere, i resti di eventuali insetti, i residui ferrosi degli inchiostri e quant'altro si sia depositato negli interstizi dei volumi.

In alcuni casi, ci si può avvalere anche di un piccolo aspirapolvere portatile funzionante a pile – quindi di bassa potenza – e di un panno antistatico da passare sulla superficie esterna del materiale. Il personale dovrà indossare guanti e mascherine di protezione.

La spolveratura manuale dovrà necessariamente essere eseguita all'interno di cappe aspiranti per evitare la diffusione della polvere in ambiente. Quelle attualmente utilizzate, di produzione artigianale, hanno differenti sistemi di abbattimento della polvere.

In genere sono costituite da un tavolo metallico che serve come piano d'appoggio del materiale da spolverare, al di sopra hanno una cappa anch'essa di metallo, in alcuni casi in plexiglass, che serve per il contenimento della polvere. Per quanto riguarda il sistema filtrante, in alcune cappe è costituito da un recipiente di raccolta imbutiforme posto sotto il tavolo e collegato ad un aspiratore a turbina di tipo industriale. Altre utilizzano una serie di filtri messi tra il ripiano e un motore aspirante.

Va detto, in ogni modo, che indipendentemente dal sistema utilizzato, è importante che i filtri siano sostituiti con una certa frequenza poiché la loro efficacia diminuisce durante l'utilizzo.

La spolveratura meccanica. – La spolveratura meccanica è un intervento che va fatto su documenti in buono stato di conservazione. È valida per eseguire la spol-

veratura del materiale documentario in occasione di traslochi, successivamente alle operazioni di disinfezione o disinfestazione, durante la depolveratura intesa come manutenzione ordinaria e straordinaria. Situazioni, queste, in cui la rapidità del trattamento riveste notevole importanza in considerazione della gran quantità di documenti da trattare.

È eseguita avvalendosi di diverse apparecchiature e quindi è determinante la capacità e la professionalità dell'operatore affinché il documento non sia danneggiato.

La spolveratura meccanica, qualora sia effettuata in ambiente, va eseguita all'interno di cappe aspiranti.

Attualmente gli interventi di spolveratura sono effettuati utilizzando apparecchiature aspiranti e soffianti.

Le prime, costituite da un aspirapolvere di potenza ridotta, permettono di eseguire una pulizia sia sulla parte esterna sia, mediante l'applicazione di bocchette munite di spazzole, all'interno dei documenti. L'uso di quest'apparecchiatura rende necessaria la sostituzione frequente dei filtri che, per un maggiore abbattimento della polvere, non dovrebbero avere una porosità superiore ai 10 micron.

Spesso, l'utilizzo del solo aspirapolvere non è sufficiente ad eliminare la polvere che si è depositata all'interno dei volumi. In questi casi, si rende indispensabile l'ausilio di un erogatore d'aria forzata, che è ottenibile mediante l'uso di un compressore con potenza non superiore ai due Hp o con apparecchiature soffianti provviste di motore a turbina.

Il getto d'aria generato da queste ultime, rispetto a quella compressa, è da preferire in quanto più secco e non contiene particelle d'olio. Può essere erogato, mediante corretti diffusori, in modo più ampio limitando notevolmente eventuali danni provocati dal getto unidirezionale del compressore.

Un'altra apparecchiatura utilizzata da alcune ditte, è costituita da una serie di spazzole rotanti elettricamente e poste su di un tavolo provvisto di sistema filtrante attivato da un aspiratore monofase. L'aria filtrata è recuperata attraverso un tubo che la convoglia nella parte superiore del tavolo in modo da creare una corrente nella cappa.

L'uso di quest'apparecchiatura permette la sola spolveratura superficiale dei documenti, e si presta solamente per il materiale che si presenta cucito e legato alla stregua di un volume.

La spolveratura è un intervento essenzialmente manuale, di conseguenza affidato alla sensibilità dell'operatore incaricato di eseguire il trattamento. È necessario, pertanto, che l'Amministrazione committente esegua dei controlli in corso d'opera per la verifica dell'idoneità degl'interventi e, quindi, per evi-

tare che siano causati danni alla documentazione durante le varie fasi dell'operazione.

Igiene dei locali di deposito. – La pulizia dei locali di conservazione andrà eseguita prima della ricollocazione dei documenti nei depositi. L'attrezzatura più adatta per l'esecuzione che tale intervento richiede, è l'aspirapolvere di tipo industriale. Dovrà necessariamente riguardare tutte le superfici dei locali: pavimenti, davanzali, porzioni di pavimento coperti dalle scaffalature e tutti gli spigoli meno raggiungibili che, nel tempo, possono costituire delle nicchie biologiche per insetti di varia natura e roditori.

Per quanto riguarda i prodotti da utilizzare per il lavaggio dei pavimenti, si ritiene che siano validi, in assenza di problemi specifici, quelli d'uso casalingo comunemente in commercio.

Più in generale, va in ogni modo affermato che i locali di deposito non vanno utilizzati per qualsiasi altro tipo di lavoro (spolveratura dei documenti, accatastamento di materiale vario), né devono accogliere nuovi versamenti, pervenuti all'archivio in seguito a donazioni, lasciti, prestiti ecc., senza averli prima sottoposti a controlli preliminari per verificare eventuali infezioni o infestazioni in atto. Sarebbe opportuno, quindi, approntare dei locali di "quarantena", aventi determinate caratteristiche.

In particolare questi locali dovrebbero essere:

- localizzati in prossimità dell'ingresso dei depositi, e quindi dove avvengono le operazioni di carico e scarico del materiale archivistico;
- dotati di scaffalature metalliche con ripiani preferibilmente forati;
- avere delle condizioni termoigrometriche ambientali con un'umidità relativa non superiore al 60% e con la temperatura compresa tra i 14-20℃.
- dotati di impianto di ventilazione e, se necessario, di deumidificatori o condizionatori dell'aria.

Arredi

In un discorso di prevenzione, particolare importanza riveste anche il tipo d'arredo utilizzato per la conservazione dei documenti. Attualmente, nella quasi totalità dei nostri archivi, le scaffalature lignee sono state sostituite da scaffalature di tipo metallico e, in alcuni casi, da compactus e armadi metallici. (figg. 4 e 5)

Le scaffalature metalliche hanno come caratteristica principale la funzionalità, la durata nel tempo ed un costo notevolmente inferiore rispetto ai compactus.

Il loro utilizzo rende necessaria l'osservanza di alcune semplici norme precauzionali di seguito riassunte:

- distanziare di 20 cm le scaffalature dalle pareti per evitare che un'eventuale umidità possa, per fenomeni di capillarità, trasferirsi alla documentazione e di 30 cm dal pavimento l'ultimo ripiano, per permettere sia la circolazione dell'aria sia la pulizia della pavimentazione;
- rispettare le misure ergometriche consigliate (altezza massima 220 cm, profondità dei ripiani 35 cm), per facilitare il prelievo, la pulizia e l'ispezione dei documenti dai ripiani più alti;
- utilizzare palchetti con ripiani forati, per limitare eventuali fenomeni di condensa;
- evitare di posizionare le scaffalature davanti a finestre assolate ed in prossimità di impianti di riscaldamento (radiatori o bocchette d'aria calda).

Importante è anche il posizionamento della documentazione sulle scaffalature poiché, una loro cattiva conservazione (es. volumi inclinati) provoca, nel tempo, danni spesso irreversibili. In particolare, è consigliabile conservare in piano tutti quei documenti con altezza superiore ai 40 cm che, a causa del loro peso, potrebbero subire delle deformazioni.

Per quanto riguarda le mappe catastali, i disegni e tutto quel materiale cosiddetto di "grande formato", si ritiene che la conservazione in rotoli all'interno di contenitori tubolari, oltre a risolvere il problema dello spazio, costituisce un buon sistema di protezione di questi particolari documenti. Per risultare idonei, è necessario però che tali contenitori siano costituiti da materiale plastico inerte o, in alternativa, da carta pressata, da cartone o da tela, che abbiano un ph neutro e che non siano colorati. La documentazione va arrotolata attorno ad "un'anima" avente anch'essa le stesse caratteristiche dell'astuccio e conservata in orizzontale per evitare danni nel punto di contatto con il contenitore (anche se, a tale scopo, potrebbe essere sufficiente inserire del cotone idrofilo alle due estremità del tubo).

Per la conservazione di documenti con formato non superiore ad un metro, sono molto validi gli armadi a forma di schedario. Questi permettono una conservazione in posizione verticale e quindi un minore utilizzo dello spazio. Ogni documento è inserito all'interno di una custodia sulla quale, nella parte superiore, sono riportate tutte le indicazioni archivistiche riferite al contenuto della cartella.

Gli armadi metallici a cassettiera, anch'essi molto utilizzati, pur rappresentando un idoneo sistema di conservazione, hanno come aspetto negativo la poca funzionalità poiché, dovendo sovrapporre i vari documenti, ne rendono scomoda sia l'individuazione nel caso di prelievo sia la ricollocazione (fig. 5).

I compactus sono, nel tempo, destinati a sostituire sempre in misura maggiore le scaffalature poiché permettono un utilizzo più razionale dello spazio all'interno dei depositi; inoltre, limitando notevolmente la presenza di polvere sui documenti, rendono meno frequenti gli interventi di spolveratura.

L'utilizzo di questo tipo di contenitori (cosìcome degli armadi a cassettiera) comporta un più attento controllo delle condizioni climatiche – ambientali in quanto, valori termoigrometrici molto elevati, creerebbero all'interno di loro un microclima che favorirebbe lo sviluppo degli agenti microbiologici.

Va detto, in ogni modo, che in alcuni casi, e per periodi limitati, è possibile intervenire per limitare gli effetti di un'eccessiva umidità ponendo, all'interno dei compactus, dei prodotti essiccanti. In genere è utilizzato il "*gel di silice*", sale igroscopico in grado di assorbire fino al 38% del suo peso, e di conseguenza parte del vapore acqueo presente. Di norma se ne utilizza un chilogrammo per ogni metro cubo d'aria da trattare. Un cambiamento di colore, dal blu originale al rosa, è indice di saturazione del sale e quindi è necessaria la sostituzione. È possibile rigenerare il gel di silice saturo ponendolo, per circa un'ora, ad una temperatura superiore ai 100€.

Nella scelta dei compactus è importante orientarsi verso quelli con ripiani metallici piuttosto che di materiale ligneo o derivati. Questi ultimi, infatti, oltre a costituire un pericolo in caso d'incendio, rendono difficoltosa l'apertura degli sportelli in caso di alluvioni (fig. 6).

Conclusioni

Da quanto detto, è evidente come il problema della conservazione non può essere affidato al caso o a situazioni contingenti, bensìdeve entrare a far parte di un'organica programmazione che, partendo da un'attenta opera di sensibilizzazione rivolta principalmente ad operatori, amministratori e studiosi, comprenda soprattutto una corretta attività di prevenzione.

Spesso, però, tale intervento è erroneamente sottovalutato pensando che il problema del degrado possa essere risolto con trattamenti di disinfezione, disinfestazione e restauro. Interventi, questi, che devono essere adottati come estremo rimedio.

È evidente, infatti, la scarsa utilità e l'enorme spreco di risorse economiche di questi interventi, qualora siano eseguiti senza avere eliminato le cause che hanno provocato il degrado del materiale documentario, e quindi avere reso i locali idonei in funzione della conservazione.

GIUSEPPE ARRUZZOLO

BIBLIOGRAFIA

Istruzioni tecniche relative alle operazioni di spolveratura di materiale librario e archivistico, in «Cabnewsletter», anno 2, n. 6, 1997.
G. De Guichen, *Climat dans le musée*, Roma, ICCROM, 1980
F. Gallo, *I fattori che favoriscono gli attacchi degli agenti biologici nelle biblioteche e negli archivi e i metodi per prevenire ed arrestare tali attacchi*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», XXXVI, 1980.
G. Massari - I. Massari, *Risanamento igienico dei locali umidi*, Milano, Ulrico Hoepli, 1985.
O. Verona, *Microbiologia agraria*, Torino, UTET, 1977.



1. Termoigrografo



2. Psicrometro



3. Centralina elettronica di rilevamento termoigrometrico



4. Luxmetro



5. Compactus



6. Cassettiera per la conservazione di documenti di grande formato

La conservazione delle fotografie

La conservazione delle fotografie non è una pratica semplice: molteplici sono infatti i problemi che essa comporta anche per la varietà dei materiali, la complessità della struttura e le difficoltà di recupero e consolidamento di immagini già di per sé a volte estremamente delicate ed ulteriormente compromesse dall'età e da fattori esterni.

Premesso che, anche se lento e costoso, il restauro delle fotografie è comunque indispensabile se si vogliono recuperare e consolidare gli originali, tuttavia nella pratica è spesso più urgente rallentare o arrestare i processi di degradazione in atto che potrebbero danneggiare seriamente o distruggere intere collezioni. È pertanto fondamentale realizzare ambienti di conservazione idonei sia intervenendo sulle condizioni climatiche (temperatura, umidità relativa, illuminazione, qualità dell'aria) sia provvedendo alla collocazione delle fotografie in involucri e contenitori adatti.

Come si è visto in precedenza, la stabilità dei materiali fotografici dipende dai costituenti, dal processo (sviluppo e stampa) e dalla cura con cui vengono consultati e utilizzati. Accorgimenti molto semplici risultano, infatti, utilissimi al fine di evitare danni anche irrimediabili, come ad esempio: rottura delle lastre di vetro, graffi ed abrasioni delle immagini, scomparsa di gran parte dell'emulsione a causa di un prolungato contatto con l'acqua.

Buste, contenitori ed arredi

L'utilizzo di involucri individuali di carta o di plastica permette di proteggere le fotografie dalla manipolazione [1] e dalla polvere; le scatole proteggono dagli urti e possono agire da barriera per gli inquinanti chimici gassosi.

Le buste di carta possono avere o meno giunture: quelle con giunture risultano più resistenti, ma se sono state realizzate con adesivi igroscopici (colle di origine animale o vegetale) l'umidità può velare l'immagine. Invece, le buste ottenute piegando semplicemente i lembi, essendo prive di adesivi, non danno questo tipo di inconveniente e, inoltre, proteggono meglio le fotografie e ne permettono la visione senza doverle estrarre.

---

[1] Per la manipolazione delle fotografie si raccomanda l'uso di guanti (in lattice per le lastre di vetro, in nylon per le pellicole, in cotone per le stampe).

Tab I - Alcuni tipi commerciali di buste e scatole per la conservazione delle fotografie	
Buste a cartellina	Il foglio (carta o plastica) è ripiegato senza parti incollate. Queste buste consentono una facile estrazione del documento, però, avendo tre lati che rimangono aperti, c'è il rischio che la fotografia possa fuoriuscire. Non sono consigliabili per le lastre di vetro.
Buste aperte su due lati	Due lati della busta (carta o plastica) sono chiusi (uno risulta dal piegamento del foglio, l'altro è incollato o saldato a ultrasuoni). Le aperture per l'inserimento sono in corrispondenza degli altri due lati.
Buste a ribalta	Tre lati della busta (carta o plastica) sono chiusi, uno è a ribalta; quando la busta è chiusa la ribaltina si sovrappone ad una faccia.
Buste a quattro falde	Ideate per le lastre fotografiche, sono formate da un unico foglio di carta con quattro alette che hanno la possibilità di essere ripiegate in modo da avvolgere la lastra stessa; con queste buste si evita lo "sfregamento" e l'impiego di colle o adesivi.
Buste con perforazioni laterali	Queste buste di plastica sono state ideate per i raccoglitori; hanno il vantaggio di rendere facile la consultazione senza dover rimuovere la fotografia.
Buste in sospensione	Queste buste sono adatte ad essere sospese nelle cassettiere e risultano molto utili per la consultazione frequente; sono indicate soprattutto per le fotografie moderne.

Quando per motivi pratici si ha necessità di prendere frequentemente visione delle immagini in archivio, si può dare la preferenza ad involucri traslucidi in plastica. Le plastiche sono però elettrostatiche e possono quindi facilmente attrarre particelle disperse; le spore in dispersione, una volta all'interno della busta e in un microclima idoneo alla loro attivazione, possono germinare e danneggiare le fotografie. Inoltre, se la superficie interna della busta non è leggermente matta, si possono verificare fenomeni di lucidatura dell'emulsione.

Da sole le buste non sono sufficienti per la conservazione, soprattutto se i materiali sono fragili come, ad esempio, le lastre di vetro. Scatole di forma appropriata contribuiscono efficacemente alla protezione delle fotografie. Quando le condizioni ambientali dell'archivio sono idonee o comunque non sono potenzialmente dannose per la conservazione dei materiali fotografici,

si preferisce in genere l'uso di scatole di cartone non sigillate. In questo modo, infatti, il ricambio di aria evita la formazione di un microclima dannoso. In particolari circostanze (per esempio un locale molto umido, con infiltrazioni di acqua e molto polveroso) potrebbe risultare, invece, indispensabile l'uso di involucri o contenitori impermeabili e sigillati, ma questo richiede particolari precauzioni ed accorgimenti.

Le fotografie (in buste e contenitori) trovano naturale collocazione in scaffalature, armadi o cassettiere. Le scaffalature sono la soluzione più economica, ma praticamente priva di controindicazioni soltanto se l'insieme costituito dalle buste, dai contenitori e dal locale è tale da garantire un'adeguata protezione. Altrimenti, il ricorso ad armadi[2] e cassettiere è d'obbligo, fatti salvi tutti gli accorgimenti necessari ad evitare al loro interno condizioni climatiche pericolose per i materiali conservati. È superfluo evidenziare che alcune cassettiere sono particolarmente adatte all'archiviazione orizzontale di stampe di grande formato, altre ad ospitare in posizione verticale le buste contenenti le fotografie.

Per quanto riguarda i materiali costituenti le buste, le scatole, gli armadi e le cassettiere si danno di seguito alcune informazioni utili a chi dovesse, nell'ottimizzare le condizioni di conservazione di una collezione fotografica, individuare innanzitutto i materiali non idonei o perfino dannosi.

Alcuni materiali dannosi per la conservazione delle fotografie sono per esempio:

- legno e derivati[3];
- alcune carte e cartoni[4];
- alcune plastiche[5];
- vernici;

---

[2] La scelta degli armadi deve essere fatta in modo oculato tenendo conto delle condizioni complessive del locale di deposito per evitare inconvenienti.

[3] Il legno e i derivati (compensato, multistrato, masonite) contengono lignina, sostanza che può danneggiare le immagini fotografiche.

[4] Le carte e i cartoni di pasta meccanica o pastalegno sono di scadente qualità e causa di sbiadimento e ingiallimento delle stampe fotografiche. Di questo genere erano ad esempio le scatole destinate alla custodia delle lastre fotografiche, lastre che molto spesso presentano alterazioni della gelatina e "specchi di argento", soprattutto ai bordi.

Le carte traslucide (la "trasparenza" è dovuta al trattamento con resine e cere), molto diffuse in passato, diventano fragili e ingialliscono.

[5] Alcune plastiche utilizzate per l'archiviazione di negativi su pellicola possono risultare dannose per la presenza di plastificanti o di sostanze volatili. Non devono essere utilizzati prodotti nitrati (la celluloide si decompone con sviluppo di gas) e prodotti clorurati (il PVC tende a rilasciare vapori acidi). Anche gli acetati di cellulosa sono considerati poco stabili (sindrome dell'aceto). È meglio evitare anche l'uso di plastiche opacizzate.

- alcune colle e adesivi [6]
- elastici [7];
- metalli [8].

Oggi si dispone di norme [9] periodicamente aggiornate relative alla conservazione delle fotografie; queste raccomandazioni costituiscono una guida attendibile per la scelta dei materiali da utilizzare senza incorrere negli errori del passato; ad esse si fa qui riferimento nel riportare alcuni elementi essenziali, rimandando alle stesse per una lettura integrale del testo.

Carta e cartoni. – Per quanto riguarda la carta (ed i cartoni), dunque, i requisiti fondamentali di idoneità al suo impiego per la conservazione a lungo termine sono essenzialmente [10]:

1) Non a contatto diretto con le fotografie:

- pH 7,0-9,5 (metodo ISO 6588);
- riserva alcalina (metodo di determinazione secondo ASTM 4988).

2) A contatto diretto con le fotografie:

- pH 7,0-9,5;
- riserva alcalina equivalente molare ad almeno 2% $CaCO_3$;
- alto contenuto di alfa cellulosa bianchita al solfito o pasta kraft bianchita con contenuto di alfa cellulosa >87% (determinazione secondo ISO 699); assenza di fibre altamente lignificate, assenza di collatura con resina, assenza di particelle metalliche, zolfo riducibile <0,0008%(TAPPI T406om);
- se necessario, quantità minima di agenti collanti (neutri o alcalini);
- eventuali coloranti o pigmenti non devono (se impregnati in acqua distillata per 48 ore) "sanguinare" o trasferirsi su carta bianca a contatto;
- soddisfare i test fisici richiesti ;

---

[6] Per quanto riguarda le colle, si fa presente che:
l'amido è molto igroscopico;
la gelatina è molto igroscopica;
la metilcellulosa è solubile in acqua fredda;
l'acetato di polivinile può causare alterazioni se a diretto contatto dell'emulsione;
le colle a base di gomma (mastici e autoadesivi) sono tra le più dannose.

Sono da evitare, ad esempio, adesivi che contengono percentuali troppo alte di plastificanti e solventi e quelli contenenti zolfo, ferro, rame.

[7] Gli elastici sono assolutamente da evitare, poiché invecchiando il caucciù si decompone (formazione di perossidi e derivati dello zolfo).

[8] Sono sconsigliati metalli non protetti dalla corrosione o trattati con lacche e vernici che possono produrre fumi, perossidi o essudazioni.

[9] ISO 3897 (1997), ISO 5466 (1996), ISO 6051 (1997)

[10] Vedi anche ISO/DIS 18902: 1999

- non essere lucida o rugosa;
- essere essenzialmente priva di particelle metalliche, di cera o di plastificanti;
- soddisfare il P.A.T. (Photographic Activity Test) [11], condotto secondo la norma.

3) A diretto contatto con immagini a colori: requisiti simili a quelli del punto 2), ma in questo caso il pH non deve essere superiore a 8 e non si deve applicare il requisito minimo per la riserva alcalina [12].

Adesivi. – Gli adesivi devono soddisfare il test di attività fotografica PAT.

Inchiostri da stampa. – Gli inchiostri da stampa:
- non devono essere presenti all'interno dell'involucro;
- non devono (se impregnati in acqua distillata per 48 ore) "sanguinare" o trasferirsi su carta bianca a contatto;
- devono soddisfare il test di attività fotografica PAT.

Plastiche. – Come involucri per le fotografie possono essere utilizzate materie plastiche che rispondono ai seguenti requisiti:
- chimicamente stabili, inerti e senza acidi;
- protettive dagli inquinanti atmosferici e dalla polvere;
- protettive dalla manipolazione;
- sufficientemente traslucide;
- proprietà meccaniche adatte all'impiego specifico;
- temperatura di transizione vetrosa sufficientemente alta.

Generalmente sono ritenuti idonei alla conservazione:
- il poliestere [13] (trasparente e molto stabile sia dal punto di vista fisico che chimico);
- il polietilene (molto flessibile e sufficientemente stabile chimicamente; meno trasparente, rigido e stabile del poliestere);

---

[11] Si tratta, in pratica, di un test normalizzato di invecchiamento accelerato condotto mettendo una emulsione fotografica di argento colloidale opportunamente a contatto con la carta da saggiare, in condizioni di temperatura e umidità relativa elevate; a proposito vedi ANSI IT9.16 e ISO/DIS 18916.

[12] Come indicato in ISO/DIS 18902, nel caso delle fotografie a colori pH superiori a 8 possono provocare macchie e sbiadimento dei coloranti ciano. La stessa norma riconosce l'utilità della riserva alcalina per la stabilità dell'involucro di carta, ma a causa del limite del pH 8, consiglia una riserva alcalina in $CaCO_3$ e $Mg\ CO_3$ inferiore al 2%, oppure una riserva alcalina di ZnO a un equivalente molare del 2% $CaCO_3$ o in combinazione con piccole quantità di $CaCO_3$ e $Mg\ CO_3$.

[13] Il poliestere viene commercializzato sotto diversi nomi: Estar (Eastman Kodak), Mylar D (Dupont), Terphane (Rhone-Poulenc).

- il polipropilene (plastica rigida, resistente al calore e chimicamente stabile; più lucida del polietilene; carica elettrostatica inferiore a quella del poliestere; comunemente impiegata per le custodie di stampe, diapositive o negativi);
- alcune poliolefine.

Metalli. – Sono raccomandati materiali resistenti alla corrosione: l'alluminio anodizzato, l'acciaio inossidabile e quello con finiture resistenti alla corrosione (le finiture devono soddisfare il test di attività fotografica PAT secondo ISO/DIS 18916). Queste raccomandazioni sono finalizzate soprattutto alla scelta degli armadi, delle scaffalature e delle cassettiere, ovviamente di forma e dimensioni opportune in funzione della tipologia delle fotografie componenti la collezione (formato, supporto, emulsione ecc.), tenendo ad esempio presente che in alcuni casi è preferibile una collocazione verticale del materiale (lastre fotografiche) oppure che in altri può risultare conveniente una climatizzazione interna dell'armadio o della cassettiera (purché vengano mantenute le necessarie condizioni di circolazione e qualità dell'aria, di temperatura e umidità relativa).

Locali di conservazione, condizioni climatiche e di qualità dell'aria

Le condizioni ambientali dei locali sono fondamentali per la conservazione a lungo termine delle fotografie. Nella tabella seguente sono riportate le condizioni termoigrometriche raccomandate per diversi materiali fotografici e, per confronto, anche le condizioni per i nastri magnetici ed i Cd-Rom.

Le lastre al collodio, le pellicole piane di celluloide ed i film a base di nitrato di cellulosa devono essere conservate in frigorifero per l'instabilità dell'emulsione nel primo caso, dei supporti negli altri. Anche per le fotografie a colori, ma per ragioni diverse, sono consigliate le basse temperature (tra -5 e 2 ℃), con umidità relative comprese tra il 25 ed il 35%.

Il controllo delle condizioni termoigrometriche è una condizione certamente necessaria, cosìcome si è visto sono necessari idonei involucri, contenitori, armadi e cassettiere, ma per prolungare al massimo il tempo di vita delle fotografie sono importanti altri accorgimenti quali la ventilazione, il ricambio e la purezza dell'aria, le condizioni di illuminazione, il monitoraggio in tempo reale dei parametri ambientali ed, infine, l'ispezione periodica (per campione) dello stato di conservazione dei diversi tipi di materiali fotografici nel deposito. Questi elementi sono schematicamente raccolti nella tabella III.

Tab. II - Temperature massime ed intervalli di umidità relativa per la conservazione a lungo termine di alcuni tipi di materiali fotografici, per i nastri magnetici ed i Cd-Rom		
Materiale	**Temperatura °C**	**Umidità relativa %**
Microfilm b.n. (supporto in poliestere)	21 15 10	20-30 20-40 20-50
Microfilm b.n. (supporto in acetato) Film fotografici in b.n., emulsione argento-gelatina (supporto in acetato)	7 5 2	20-30 20-40 20-50
Lastre fotografiche in b.n., immagine d'argento	18	30-40
Stampe fotografiche in b.n., immagine d'argento	18	30-50
Nastri magnetici	23 17 11	20 30 50
Cd-Rom	23	20-50

Tab. III - Qualità dell'aria, illuminazione, monitoraggio ambientale, ispezione periodica, accesso	
Ventilazione	5-7 ricircoli ogni ora
Ricambio di aria	10-20% della massa circolante
Purezza dell'aria	assenza di polveri rimozione delle impurezze gassose (SO_2, H_2S, O_3, NO_x, NH_3 CO_2, CH_3COOH, perossidi, fumi acidi)
Illuminazione	le fotografie devono essere conservate al buio il livello di illuminazione del locale non deve superare i 50 lux
Monitoraggio ambientale	il deposito deve essere dotato di sistemi di controllo in tempo reale della temperatura, dell'umidità relativa, della ventilazione, del ricambio e della purezza dell'aria
Ispezione periodica	l'ispezione deve essere periodica la frequenza dell'ispezione dipende dalle tipologie di materiali conservati e dalle condizioni di conservazione
Accesso	limitato

DONATELLA MATÈ-LUCIANO RESIDORI

BIBLIOGRAFIA

M. CASTELLANI-L. RESIDORI-D.RUGGIERO, *La conservazione delle pellicole microfilm 16, 35 mm,* in *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici,* I, Torino, Umberto Allemandi & C., 1966, pp. 309-311.

S. CLARK, *The conservation of wet collodion positives,* in «Studies in conservation», 43, 4, 1998, pp. 231-241.

S. BERSELLI, *La negatività d<el negativo- riflessioni sulla conservazione ed il restauro dei negativi*, *International Conference on Conservation and Restoration of Archival and Library Materials, Erice, 22nd-29th April 1996,* Palermo, G.B. Palumbo Editore, 1997, pp. 835-850.

S. BERSELLI-L. GASPARINI, *L'archivio fotografico: manuale per la conservazione e la gestione della fotografia antica e moderna,* Bologna, Zanichelli, 2000.

Paper packaging for the log-term preservation of photographic plates, in «Restaurator», 15, 1994, pp. 79-93.

J.P. GANDOLFO-B. LAVEDRINE, *La plaque autochrome: histoire et reproduction des plaques additives Lumière*, in *Conservazione dei materiali librari archivistici e grafici*, vol. 2, a cura di M. REGNI e P. G. TORDELLA, Torino, Umberto Allemandi & C, 1999, pp. 247-256.

M.G. JACOB, *Il dagherrotipo a colori: dalla tecnica alla conservazione,* in «Kermes», anno IV, 10, 1991, pp. 51-54.

La conservazione della fotografia, Eastman Kodak Company, 1979.

Storage and preservation of microfilms, Eastman Kodak Company, 1999.

B. LAVEDRINE, *La conservation de photographies*, Presse du CNRS, 1990.

B. LAVEDRINE, *Quelques notions pour la conservation des images fixes*, in «La gazette des archives - Le patrimoine photographique», n°180-181, 1998, pp.42-46.

B. LAVEDRINE, *Il dagherrotipo,* in «Kermes», anno III, 7, pp. 55-66.

M.L. RITZENTHALER, *Preservation of photographic,* in ARCHIVES & MANUSCRIPTS: ADMINISTRATION OF PHOTOGRAPHIC COLLECTIONS, Chicago, Society of American Archivists, 1984.

N. SCIANNA, *Indicazioni pratiche sui materiali idonei alla conservazione di documenti fotografici* in *La Fotografia.* 1. *Tecniche di conservazione e problemi di restauro* a cura di MASETTI-BITELLI, R. VLAHOV), Bologna, Ed. Analisi, 1987, pp. 107-117.

Il fondo di lastre di gelatina bromuro d'argento dell' I.C.R.: problemi di conservazione in *Internatinal Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice, 22nd-29th April 1996*, Palermo, G.B. Palumbo Editore, 1997, pp. 811-834.

G. PASQUARIELLO, *Conservazione dei negativi su vetro alla gelatina bromuro d'argento: ricerche e problematiche,*in *Fototeche e Archivi fotografici,* Prato 1996, pp. 396-401.

R. VLAHOV-L. BITELLI-C. GIUDICI, *Photography: conservation and restoration problems of archives*, in «Aerobiologia», 9, 1993, pp.187-188.

R. VLAHOV, *Conservazione e prevenzione negli archivi fotografici: norme internazionali e strumenti tecnici*, in *Fototeche e Archivi fotografici*, Prato 1996, pp. 419-424.

APPENDICE
Deposito di sicurezza per pellicole microfilm (aspetti chimico-fisici e tecnologici) [14]

Per la preservazione delle pellicole microfilm di sicurezza (copie prodotte per assicurare nel tempo l'accesso all'informazione contenuta nei documenti originali anche in caso di perdita degli stessi) è raccomandabile adottare tutti gli accorgimenti utili per garantire la più lunga stabilità possibile dell'immagine e dei supporti. Vengono qui presi in considerazione alcuni aspetti chimico-fisici e tecnologici di cui è necessario tenere conto per la realizzazione di un deposito di sicurezza:

- pellicole microfilm di sicurezza;
- controllo di qualità;
- cassettiere, scaffalature, involucri e contenitori;
- condizioni termoigrometriche;
- qualità dell'aria;
- illuminazione;
- locale di deposito.

1) Pellicole microfilm di sicurezza

Sono pellicole di sicurezza quelle aventi un contenuto di azoto sotto forma di nitrato, un tempo di accensione ed un tempo di bruciatura conformi alla norma ISO 9806. Le pellicole non esposte devono soddisfare la norma ISO 1116:1975, quelle esposte e trattate la ISO 10602:1996 [15]. L'emulsione deve essere argento-gelatina, il supporto poliestere (Lettera circolare n. 6/2000 dell'U.C.B.A. - Div IV, "Riproduzione di sicurezza"). È escluso l'uso di pellicole diazo (norma ISO 18905) e vescicolari (norma ISO 18912).

Ai fini della realizzazione di un deposito e dell'eventuale raccolta in esso di microfilm prodotti prima della commercializzazione di quelli in poliestere, si deve tenere presente che in passato sono stati impiegati, per i microfilm di sicurezza, supporti in acetato di cellulosa, meno stabili del poliestere e soggetti a processi di degradazione anche rapidi [16].

---

[14] Si tratta del testo della relazione presentata da L. Residori al Convegno *"Gli ambienti di conservazione dei documenti d'archivio e delle riproduzioni di sicurezza"* (*Roma, 15 gennaio 2001*).

[15] Vedi anche ISO/CD 18901.

[16] *The Vinegar Syndrome-Prevention, remedies and use of new technologies-An Handbook*, edited by the Gamma Group.

2) Controllo delle pellicole microfilm

Prima di essere collocate nel deposito di sicurezza le pellicole di nuova produzione devono essere sottoposte al controllo di qualità previsto dalla citata Lettera circolare 6/2000. Accertamenti sulla leggibilità, la natura del supporto e lo stato di conservazione devono essere fatti anche sulle pellicole prodotte nel passato. Anche qualora queste bobine avessero passato il controllo di qualità sulla base della precedente Lettera circolare n. 12/88 dell'U.C.B.A. "Normativa per la microfilmatura di sicurezza in bianco e nero dei documenti d'archivio", è comunque opportuno accertarne la natura del materiale plastico di supporto.

3) Cassettiere, scaffalature, involucri e contenitori

Le pellicole devono essere avvolte sui rocchetti (cilindri con fessure longitudinali portanti all'estremità due dischi pieni) conformi alla norma ISO 1116:1975 e ISO 18902. Di seguito, si riportano (con qualche aggiornamento che tiene conto della ISO/DIS 18902) le raccomandazioni della circolare n. 6/2000 a proposito dei "collari" da utilizzare per il bloccaggio della bobina, delle scatolette di contenimento, delle cassettiere e delle scaffalature:

- per fermare la pellicola si consiglia l'impiego di un "collare" in cartoncino che deve essere bloccato senza l'uso di nastro adesivo o bande elastiche; il collare è direttamente a contatto soltanto con l'ultima spira della parte terminale priva di fotogrammi (coda) della pellicola;
- la pellicola, avvolta sul rocchetto e fermata con il collare, va inserita in scatolette in cartoncino[17];
- i requisiti minimi raccomandati per il collare sono:
  - impasto fibroso costituito da cellulosa completamente bianchita e quindi privo di lignina;
  - pH estratto compreso tra 7,0 e 9,5[18];
  - riserva alcalina di almeno il 2%, espressa come % in carbonato di calcio[19];
  - collatura neutra o alcalina utilizzata nella minima quantità;
  - assenza di particelle metalliche, plastificanti, zolfo riducibile, prodotti chimici ossidanti ed altri prodotti non cellulosici potenzialmente dannosi;
  - assenza di colorazione;
  - grammatura e caratteristiche meccaniche adatte all'impiego;

---

[17] L'uso di involucri di plastica o metallo non è escluso, ma l'impiego di scatolette di cartone è qui consigliato trattandosi di un deposito di sicurezza opportunamente attrezzato. Per quanto riguarda comunque altri materiali (plastica, metallo) si rimanda alla norma ISO 18902.

[18] Il metodo è descritto nella norma ISO 6588.

[19] Il metodo è descritto nella norma ISO 10214.

- conformità a quanto previsto dal test di attività fotografica PAT [20];

- le scatolette in cartoncino devono:
  - soddisfare i requisiti minimi di cui al punto precedente;
  - eventuali coloranti o pigmenti non devono (se impregnati con acqua distillata per 24h) "sanguinare" o trasferirsi su carta bianca a contatto;
  - è escluso per l'assemblaggio l'uso di adesivi che possono recare danno alla pellicola; gli adesivi devono soddisfare il test di attività fotografica PAT;
  - è preferibile che la superficie esterna della scatola sia patinata matta e quindi adatta per le registrazioni delle notazioni archivistiche;
  - gli inchiostri eventualmente presenti sulla superficie esterna della scatola non devono sanguinare, spandersi o trasferirsi (se impregnati con acqua distillata per 24h) su carta bianca a contatto; devono soddisfare il test di attività fotografica PAT;
- le cassettiere e le scaffalature devono rispondere a quanto previsto dalla ISO/DIS 18902; possono essere di alluminio anodizzato oppure in acciaio inossidabile; i materiali costitutivi delle cassettiere, delle scaffalature e dell'arredo in genere devono essere garantiti rispetto all'emissione di sostanze dannose per le pellicole microfilm; devono soddisfare il test di attività fotografica PAT.

4) Condizioni termoigrometriche

In tab. I vengono riportate le condizioni termoigrometriche raccomandate:

Tab.I - Condizioni termoigrometriche: pellicole microfilm in poliestere [21]	
Temperatura massima (°C) (cicli non superiori a ± 10% in 24 ore)	**Intervallo di umidità relativa (%) (cicli non superiori a ± 5% in 24 ore)**
21	20-50

Qualora nel deposito venissero collocate, oltre alle pellicole in poliestere, anche pellicole in acetato, devono essere adottate condizioni climatiche più severe [22] (tab. II).

---

[20] ISO 14523; ISO/DIS 18916.

[21] ISO 18911.

[22] *The Vinegar Syndrome-Prevention, remedies and use of new technologies-An Handbook*, edited by the Gamma Group.

Tab.II - Condizioni termoigrometriche: pellicole microfilm in acetato	
Temperatura massima (°C) (cicli non superiori a ± 10% in 24 ore)	**Intervallo di umidità relativa (%) (cicli non superiori a ± 5% in 24 ore)**
7	20-30
5	20-40
2	20-50

I benefici in termini di stabilità dei supporti in acetato di cellulosa derivanti da bassi valori della temperatura e dell'umidità relativa sono sinergici. Il maggior beneficio deriva, però, dalle basse temperature. Ciò implica una attenta valutazione dei vantaggi e degli svantaggi di questa scelta e di quella alternativa (la collocazione nel deposito di sicurezza centralizzato dei duplicati in poliestere invece degli originali in acetato) [23].

Per l'eventuale utilizzazione del deposito di sicurezza anche per la conservazione a lungo termine di materiali fotografici diversi dai microfilm, di Cd e di nastri magnetici, vedi in tabella II, a proposito della conservazione delle fotografie, le specifiche raccomandazioni (temperatura e umidità relativa) per le diverse tipologie.

I film in nitrato di cellulosa non devono confluire nel deposito, ma devono essere conservati a parte in ambienti frigoriferi.

5) Qualità dell'aria

Le condizioni di ventilazione, di ricambio e purezza dell'aria raccomandate sono indicate nella tabella seguente [24].

---

[23] Se il deposito è unico per tutti i tipi di pellicole, la confluenza nel deposito stesso degli originali in acetato implica la necessità di mantenere al suo interno temperature molto più basse di quelle normali, ma evita di doverle duplicare con conseguente perdita di leggibilità (a meno che la duplicazione non si renda comunque necessaria per altre ragioni). Invece, la duplicazione dei film in acetato e la collocazione nel deposito dei duplicati in poliestere, al posto degli originali in acetato, offre il vantaggio di poter tranquillamente adottare condizioni climatiche meno severe, con lo svantaggio, però, di una certa perdita di leggibilità dovuta alla duplicazione stessa.

[24] In assenza di norme specifiche nazionali o internazionali e di dati sperimentali, per la ventilazione ed il ricambio dell'aria si è fatto ricorso (a scopo orientativo) alle condizioni riportate sulla norma UNI 10586:1997 per la conservazione dei documenti in carta e pergamena.

Per quanto riguarda la purezza dell'aria, le raccomandazioni generali riportate in tabella (vedi ISO 18911) possono essere integrate dalle seguenti specifiche assunte dal *Dutch Governement-Deltaplan for Cultural Preservation-Air Purification Pilot Project* per la maggior parte degli inquinanti e contaminanti chimici di seguito indicati e dagli *United States Archives-USA*, invece, per la

Tab.III - Ventilazione, ricambio e purezza dell'aria nel deposito di sicurezza	
Ventilazione	5-7 ricircoli ogni ora
Ricambio di aria	10-20% della massa circolante
Purezza dell'aria	• polveri assenti • impurezze gassose come anidride solforosa, idrogeno solforato, perossidi, ozono, fumi acidi, ammoniaca e ossidi di azoto devono essere rimossi.

Per ottenere i livelli di purezza dell'aria indicati è necessario l'impiego di filtri per le particelle solide (preferibilmente filtri meccanici del tipo "dry") e le impurezze gassose.

6) Condizioni di illuminazione

Le pellicole microfilm devono essere conservate al buio; il livello di illuminazione del locale di deposito non deve, comunque, superare i 50 lux.

7) Locale di deposito

Il locale di deposito deve essere tale da assicurare, oltre la protezione dagli incendi, dagli allagamenti e dalle infiltrazioni d'acqua e le condizioni di cui ai precedenti punti 3),4), 5) e 6), il controllo della temperatura, dell'umidità relativa, della ventilazione, del ricambio e della purezza dell'aria mediante l'installazione di opportuni analizzatori.

8) Ispezione periodica

La frequenza della indispensabile ispezione periodica (accertamento per campioni dello stato di conservazione del materiale preservato) dovrà essere stabilita in funzione della natura dei supporti costituenti le bobine (acetati, acetati e poliesteri o poliesteri soltanto) collocate nel deposito di sicurezza.

---

sola aldeide formica (vedi E. SCACCHI, A. PRINA, *Il monitoraggio reattivo della qualità dell'aria negli ambienti museali (Parte seconda)*, La Termotecnica, novembre 1988, pp. 89-96):

- $SO_2 \leq 0{,}35$ ppb
- $O_3 \leq 0{,}94$ ppb
- $NO_2 \leq 2{,}65$ ppb
- $HCHO \leq 4{,}00$ ppb
- $CO_2 \leq 2{,}50$ ppb

Nel caso della presenza nel deposito di bobine in acetato, particolare attenzione deve essere riposta nella rimozione di CH_3COOH.

LA CURA

La chimica nel restauro: la carta

Il bene culturale, sia esso un dipinto su tela, una scultura o un antico manoscritto, è costituito da materia e come tale è soggetto nel tempo a trasformazioni che portano al suo invecchiamento.

La materia nei suoi vari aspetti e le sue modificazioni sono del resto l'oggetto della chimica che quindi si trova naturalmente implicata quando si parla della conservazione di un bene culturale.

Tenendo presente che il valore di un manufatto artistico risiede principalmente nel suo contenuto espressivo, è altresìvero che la materia che lo compone ne influenza le caratteristiche di durabilità e quindi la conoscenza quanto più approfondita della sua composizione e delle reazioni a cui può essere soggetta si rivela essenziale per la salvaguardia del manufatto stesso.

Fino a qualche decennio fa ad esempio gli interventi di restauro su un'opera d'arte erano basati su criteri per lo più empirici badando principalmente all'effetto immediato che si voleva ottenere senza tener conto degli eventuali effetti collaterali a lungo termine. Oggi l'intervento su un'opera d'arte seguendo quest'ottica non è più accettabile in quanto lo sviluppo delle applicazioni scientifiche della chimica ha permesso di conoscere in maniera molto più approfondita gli elementi costituenti il manufatto artistico, i processi e le cause della sua degradazione, consentendo un approccio sistematico alle operazioni di recupero che può essere cosìriassunto:

- caratterizzazione del documento nei suoi costituenti materici e nelle tecniche di esecuzione
  (tale conoscenza, oltre a fornire indicazioni che possono rivelarsi utili nell'indagine storica, è essenziale per l'elaborazione di un piano di intervento)
- verifica dello stato di conservazione e identificazione degli eventuali fattori di degradazione
  (è ormai radicato il concetto che il restauro deve essere effettuato solo in caso di effettiva necessità e quindi tale accertamento è indispensabile per decidere se e come intervenire)
- messa a punto di tecniche e valutazione di prodotti da utilizzare nel restauro.

Caratterizzazione del documento cartaceo

Il documento cartaceo è un manufatto unico e spesso prezioso; per questo motivo i metodi utilizzati per l'indagine devono essere non distruttivi, cioè non richiedere il prelievo di porzioni di materiale, o al limite microdistruttivi ovvero necessitare di campioni piccolissimi. Spesso, in quest'ultimo caso, si utilizzano frammenti che si sono già distaccati per effetto dei processi degradativi e non sono più recuperabili. Nel caso in cui sia necessario effettuare un prelievo, questo, se eseguito con perizia ed oculatezza, può consentire di ottenere informazioni preziose per la salvaguardia del documento senza comprometterne l'aspetto estetico o il contenuto.

Quando ci si trova di fronte ad un documento antico il primo passo è quello di un approfondito esame obiettivo che fornisce una serie di notizie sia riguardanti il processo di fabbricazione della carta che lo costituisce, sia relative ai danni che il documento presenta.

Nel caso in cui il documento sia costituito da più fogli, rilegati o no, è necessario sceglierne un certo numero che siano il più possibile rappresentativi dell'intero gruppo.

I fogli vengono osservati in luce riflessa e trasmessa rilevando:

- conformazione del telaio utilizzato per fabbricare la carta
- presenza di filigrana (fig. 1)



1. Filigrana (foto di C. Fiorentini)

• speratura, ossia la distribuzione più o meno uniforme delle fibre di cellulosa.

La costituzione del telaio è andata evolvendosi e perfezionandosi nel corso dei secoli per cui la determinazione delle sue caratteristiche (numero di vergelle per cm lineare, loro spessore, distanza tra le catenelle e sua uniformità) può dare un'idea approssimativa del periodo di fabbricazione della carta. Anche la identificazione della filigrana può essere utile per collocare temporalmente e a volte geograficamente il documento[1].

Il formato del foglio, il peso e lo spessore sono altri elementi di caratterizzazione del documento e sono indispensabili per il calcolo della grammatura e della densità apparente.

Il formato della carta. – Cosìcome ai giorni nostri con i formati secondo la norma UNI, anche in passato esistevano formati standardizzati. Dal libro di A. F. Gasparinetti "Documenti inediti sulla fabbricazione della carta nell'Emilia"[2] si ricavano interessanti informazioni al riguardo:

«Uno dei documenti più singolari che annoveri la storia della fabbricazione della carta in Italia e fuori, è rappresentato da una lastra di marmo dell'anno 1389 conservata nel Museo Civico di Bologna e che un tempo era murata nell'edificio di Via Accuse nella quale aveva la sua sede la Corporazione degli Speziali della stessa città. A questa corporazione o compagnia appartenevano in qualità di "obbedienti privilegiati, i fabbricanti ed i venditori di carta...

La lapide porta incisa la seguente prescrizione:

QUESTE SIENO LE FORME DEL CHUMUNE DE BOLLOGNA DE CHE GRANDEÇA DENE ESSERE LE CHARTE DE BABAXE CHE SE FARANO IN BOLLOGNA ESSO DESTRETO CHOME QUI DE SOTTO EDIVIXADO.

Sotto questa legenda sono tracciate a grandezza naturale, le dimensioni dei quattro fogli di carta dei quali soli era consentita la fabbricazione nel territorio comunale, cioè:

"Imperialle" (imperiale) che misura cm 50 x 74

"Realle" (reale) che corrisponde a cm 44,5 x 61,5

"Meçne" (mezzana) indicato in cm 34,5 x 51,5

"Reçte" pari a cm 31,5 x 45" .

---

[1] Le filigrane rappresentano dei marchi di fabbrica e sono spesso caratteristiche di un certo periodo e di una particolare area geografica. A volte è possibile risalire a dati attendibili di interesse archivistico paragonando la filigrana di un documento con altre identiche ritrovate su fogli di data e provenienza certi.

[2] A.F. GASPARINETTI, *Documenti inediti sulla fabbricazione della carta in Emilia*, in *Industria della carta*, Milano 1963.

Come si può dedurre il formato reale corrisponde approssimativamente al reale tagliando in due il lato maggiore.

La pratica di fabbricare un formato corrispondente alla metà di un altro maggiore, che è la base dei formati odierni a norma UNI[3], risalirebbe già agli Arabi.

Una vasta gamma di informazioni particolarmente utili è fornita dall'analisi microscopica dell'impasto fibroso che viene, infatti, sempre eseguita pur richiedendo il prelievo di un piccolissimo frammento di carta. Tramite questa analisi è possibile conoscere la natura delle fibre costituenti la carta ed il loro stato di integrità e di raffinazione, nonché la presenza di elementi non fibrosi quali la lignina e i materiali di carica. Lo stesso frammento può essere utilizzato per l'identificazione del collante (amido, gelatina, colofonia) impiegato nella fabbricazione della carta. Queste informazioni, oltre a caratterizzare l'impasto fibroso come natura ed integrità delle fibre costituenti, possono rivelarsi utili per una eventuale collocazione temporale del documento. Ad esempio, le fibre ricavate dalla paglia e dal legno sono state utilizzate a partire dal 1850; la collatura con colofonia è stata introdotta solo nel 1807.

La preparazione del vetrino per l'analisi microscopica dell'impasto fibroso. – Per la produzione della carta si utilizzano fibre vegetali di varia provenienza:

- legno di conifere (abete, pino) e latifoglie (faggio, pioppo, betulla)
- floema (parte esterna) di piante legnose (kozo, mitzumata, gampi)
- floema di piante erbacee (canapa, lino)
- seme (cotone)
- fusto o stelo (paglia di cereali, canna, bambù)
- foglia (alfa, sparto)
- frutto (cocco).

L'analisi microscopica dell'impasto fibroso permette di effettuare innanzitutto il riconoscimento della natura delle fibre, nonché valutare il loro grado di raffinazione e stato di integrità.

Per poter allestire il preparato fibroso per l'osservazione al microscopio, è necessario che le fibre della carta da esaminare siano separate le une dalle altre.

---

[3] In Italia il formato base è un foglio rettangolare avente l'area di 1 m^2 e nel quale il rapporto fra il lato maggiore e quello minore è pari a 1,414, ossia radice quadrata di 2, questo foglio prende il nome di A0 ed ha i lati lunghi rispettivamente 841 e 1189 cm. Dimezzando il formato A0, tagliando in due il lato maggiore, si ottengono due fogli uguali nei quali il rapporto fra il lato maggiore e minore è sempre di 1,414. Da questo secondo formato, chiamato A1, per successivi dimezzamenti si ottengono tutti gli altri, fino all'A12.

Si rende pertanto necessario spappolare previamente la carta dopo una leggera bollitura in acqua con un procedimento tale che modifichi il meno possibile lo stato delle fibre, rispetto a quello in cui esse si trovano all'interno del foglio (fig. 2). Al microscopio si possono poi osservare le singole fibre elementarizzate. Le fibre cartarie presentano infatti differenze morfologiche, rilevabili al microscopio, sufficienti per consentire di individuare, almeno in molti casi, la loro provenienza. Il compito è facilitato quando la materia fibrosa contiene altri elementi morfologici non fibrosi facilmente riconoscibili (vasi nelle latifoglie, cellule parenchimatiche a forma di botte e cellule a seghetta nella paglia, etc).

Naturalmente, essendo le fibre incolori, per poterle meglio osservare è necessario colorarle con particolari reattivi che impartiscono colorazioni tipiche in funzione della classe di appartenenza (fibre tessili o da legno) e dei trattamenti chimici subiti in fase di fabbricazione della carta (paste chimiche, semichimiche e meccaniche). Ad esempio il reattivo di Herzberg colora in rosso vinoso le fibre tessili (cotone, lino e canapa) e in blu le fibre da legno. All'interno di quest'ultima classe si hanno colorazioni che vanno dal blu al giallo verde all'aumentare del grado di lignificazione. Per il riconoscimento delle fibre esistono diversi atlanti [4] che raccolgono immagini con colorazioni tipiche e caratteristiche morfologiche delle fibre più diffuse (fig. 3).

Sull'estratto acquoso ricavato dalla bollitura in acqua dei frammenti di carta si possono eseguire i saggi chimici per l'identificazione dei collanti.

Verifica dello stato di conservazione e identificazione di eventuali fattori di degradazione

L'esame obiettivo permette di valutare le condizioni generali di conservazione del documento: imbrunimento, presenza di eventuali macchie da umidità, da infezioni fungine o di altra origine, consistenza della carta e sua resistenza alla manipolazione, perforazioni ed alonature dovute ad inchiostri acidi, danni da insetti, etc.

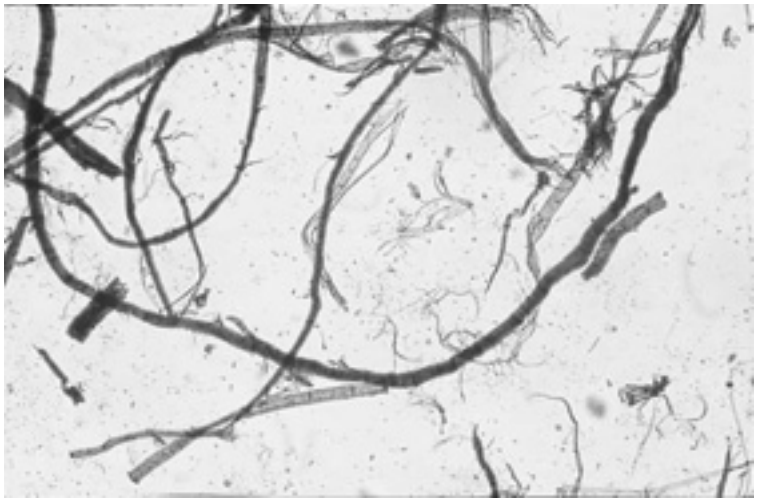
Per conoscere il grado di acidità della carta si ricorre alla misurazione del pH tramite il metodo non distruttivo per contatto (pH superficiale). La conoscenza di questa proprietà è molto importante per la conservazione del documento in quanto, qualora il pH risultasse acido, si renderebbe necessario procedere ad un trattamento di deacidificazione.

---

[4] J.H. GRAFF, *A Color Atlas for Fiber Identification*, The Institute of Paper Chemistry, Wisc., 1940.



2. Sospensione di fibre di cellulosa (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)



3. Fibre di cotone al microscopio (foto di G. Impagliazzo e D. Ruggiero)

La misura del pH della carta

Il pH rappresenta il cologaritmo (l'inverso del logaritmo) della concentrazione degli ioni idrogeno H^+ in soluzione acquosa.

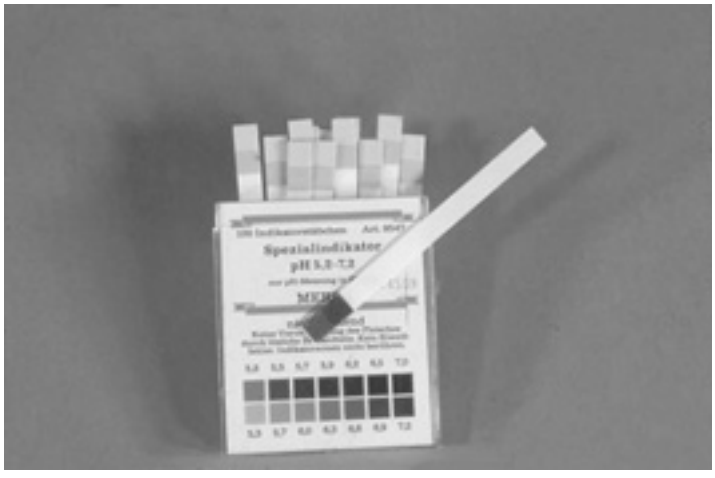
$$pH = colog\ [H^+] = log\ 1/[H^+] = -\ log\ [H^+]$$

La dizione "pH della carta" è quindi impropria perché questa è un materiale solido e l'acqua che essa contiene non si presta alla determinazione del pH nel vero senso della parola. È necessario mettere la carta a contatto con una certa quantità d'acqua in modo da portare in soluzione le sostanze a reazione acida e/o alcalina in essa contenute, determinando poi il pH della soluzione ottenuta.

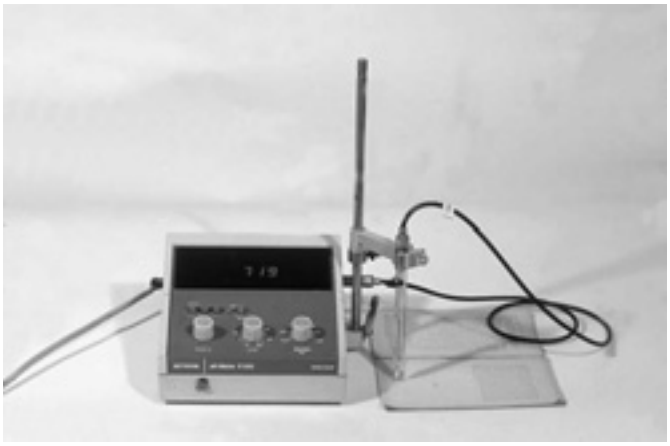
La misura può essere eseguita tramite

- cartine indicatrici ossia strisce di carta trattate con particolari coloranti organici (indicatori di pH) che assumono tonalità di colore diverse in funzione del pH, colore che va confrontato con una scala cromatica presente sulla confezione (fig. 4)
- per via potenziometrica tramite un pHmetro (fig. 5).

Quest'ultimo è uno strumento costituito da due elettrodi tra loro separati o riuniti in un unico corpo (elettrodo combinato). Il primo, elettrodo di riferimento, è solitamente a calomelano ed ha un potenziale noto e costante; l'altro, elettrodo indicatore, è un elettrodo a vetro costituito, nella sua parte interna, da un elettrodo a calomelano pescante in una soluzione di acido cloridrico tamponata (a pH noto e costante). La soluzione di acido cloridrico è contenuta in una bolla di vetro che rappresenta la parte terminale dell'elettrodo. Essa è costituita da un vetro speciale capace di scambiare gli ioni che costituiscono il vetro stesso (ioni sodio, ioni silicato) con gli ioni idrogeno (e solo con questi) presenti nella soluzione con cui sono a contatto.



4. Cartine indicatrici di pH (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)



5. pHmetro (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)

La misura del pH si esegue mediante la costruzione di una pila del tipo in figura:

Hg/HgCl/HCl 0,1 M/*membrana*/soluzione/KCl/HgCl/Hg
di vetro in esame

elettrodo a vetro (indicatore) — elettrodo a calomelano (di riferimento)

Nella figura la vera pila è costituita dalla sottile membrana di vetro a contatto con le due soluzioni a diverso pH; tra le due interfacce della membrana si stabilisce una differenza di potenziale E che è funzione della differenza di pH esistente fra la soluzione interna (a pH noto e tamponata) ed esterna (a pH incognito).

In base all'equazione di Nernst si avrà:

$$E_{vetro} = E_{0\ vetro} + 0{,}0591 \log [H^+]_X$$

dove $E_{0\ vetro}$ è il potenziale standard dell'elettrodo di vetro
$[H^+]_X$ la concentrazione di ioni H^+ incognita.

Dalla misura della forza elettromotrice (f.e.m.) della pila, previa taratura dello strumento con soluzioni tampone a pH noto, si risale al pH incognito.

Infatti $E_{pila} = E_{riferimento} - E_{vetro} = E_{riferimento} - 0{,}0591 \log [H^+]_X - E_{0\ vetro}$

Posto $E_{0\ vetro} - E_{riferimento}$ = costante, si avrà:

$E_{pila} = - 0{,}0591 \log [H^+]_X$ - costante = $0{,}0591\ pH_X$ - costante

Solitamente la lettura è già predisposta in unità di pH.

Per la misura del pH della carta nella pratica si possono seguire due metodi:

- per estrazione a caldo o a freddo
- per contatto (pH superficiale)

Nel primo metodo si lascia macerare in acqua deionizzata, per circa un'ora, 1 grammo di carta ridotto in frammenti in modo da ottenere un estratto acquoso sul quale si effettua la misura del pH; nel secondo metodo si pone una goccia di acqua deionizzata sulla superficie della carta, si attendono alcuni minuti per consentire il discioglimento delle sostanze in essa contenute fino al raggiungimento dell'equilibrio fra la goccia e la carta per quanto riguarda la concentrazione idrogenionica e quindi si esegue la misura tramite un elettrodo a base piatta.

La differenza tra i due metodi appare evidente: nel primo è necessario il prelievo di una porzione cospicua del materiale in esame [5] (e quindi il metodo va annoverato tra quelli distruttivi), nel secondo nessun prelievo è necessario (di conseguenza il metodo è non distruttivo).

Il metodo per estrazione, che offre risultati più precisi, è normalmente impiegato nelle prove simulate e nei controlli di routine di carte moderne; il metodo per contatto è ovviamente impiegato sui documenti originali.

Un documento può risultare fragile pur presentando un impasto costituito da fibre integre; la causa di ciò può essere ricercata in un decadimento del grado di collatura. Per avere un'indicazione di massima del grado di collatura della carta si può ricorrere alla misura della permeabilità all'aria Gurley ed al saggio alla goccia i quali, essendo test non distruttivi, possono essere eseguiti sui documenti originali.

Il grado di collatura

da E. GRANDIS, *Enciclopedia della stampa. Aggiornamento N. 14 - Prove sulla carta*, Torino, Società editrice internazionale, 1973

La carta è un materiale poroso, perché le fibre sono separate le une dalle altre da cavità ed interstizi le cui dimensioni sono dell'ordine di grandezza delle dimensioni delle fibre, anche se il loro volume complessivo dipende molto dalle condizioni di fabbricazione e in primo luogo dai trattamenti meccanici di raffinazione, lisciatura e calandratura. La presenza di questi pori permette la penetrazione all'interno della carta di sostanze allo stato solido, liquido o gassoso.

---

[5] Un grammo per una carta di grammatura 100 g/m^2 corrisponde ad un quadrato di 10 cm di lato.

Si dice che una carta è collata quando essa oppone una certa resistenza alla penetrazione spontanea dei liquidi acquosi, che invece sono assorbiti istantaneamente, o per lo meno rapidamente, dalla carta non collata. Per ottenere una carta collata è necessario trattarla con sostanze adatte, che possono essere aggiunte in impasto o in superficie.

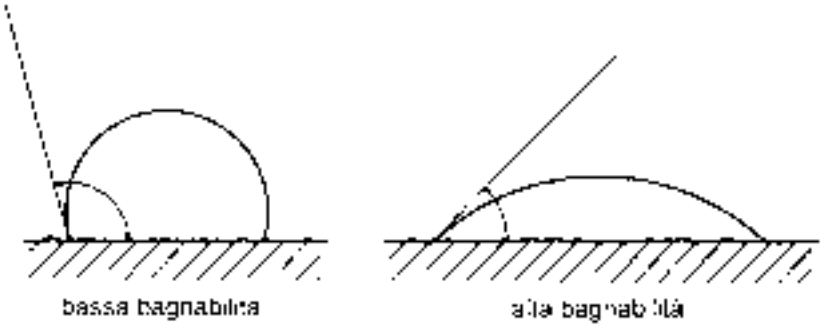
Nel primo caso il trattamento dell'impasto è fatto con piccole quantità, raramente più del 2-3% rispetto alla materia fibrosa, di collanti a base di colofonia, paraffina, prodotti organici sintetici. Queste sostanze sono in quantità troppo piccole per far diminuire in modo apprezzabile la porosità della carta, ma abbassano notevolmente la bagnabilità delle fibre. Si tratta di sostanze fortemente idrorepellenti, formanti sottili pellicole disposte a chiazze sulla parete esterna delle fibre, che è poi la parete interna dei pori della carta. Pertanto queste pareti stentano a bagnarsi e ciò ostacola la penetrazione dell'acqua e dei liquidi acquosi nell'interno del foglio, senza tuttavia impedirla.

Se si colla la carta in superficie, ad esempio con gelatina, questa si deposita sul foglio come una pellicola che occlude gran parte dei pori superficiali ed impedisce la penetrazione dei liquidi nell'interno della carta.

La **permeabilità all'aria** della carta dipende dalla presenza di pori che permettono all'aria di passare attraverso il foglio quando fra i due lati di questo esiste una differenza di pressione. Tuttavia la permeabilità all'aria non va confusa con la porosità, cioè con il volume dei pori e degli interstizi che sono suscettibili di essere riempiti da un fluido, quale è appunto l'aria. Infatti i pori passanti, cioè le cavità che si estendono senza interruzioni da una faccia all'altra del foglio, rappresentano solo una frazione della porosità. Pertanto permeabilità all'aria e porosità non sono sinonimi e quindi la misura della permeabilità all'aria dà solo una indicazione approssimativa della porosità e quindi del grado di collatura della carta.

La permeabilità all'aria Gurley si determina misurando il tempo occorrente perché 100 cm^3 di aria fluiscano attraverso un pollice quadrato di carta. Il tempo misurato sarà tanto maggiore quanto meno la carta è permeabile.

Il grado di collatura della carta può essere determinato anche tramite il saggio alla goccia d'acqua che consiste nel far cadere una goccia d'acqua sulla superficie della carta. Se la affinità tra la superficie della carta e l'acqua è bassa, come avviene se la carta è ben collata, la goccia d'acqua tende ad assumere una forma sferica, mentre se la carta non è collata e la sua superficie è idrofila, la goccia si allarga subito, formando una macchia piatta che è prontamente assorbita. La forma assunta dalla goccia si avvicina tanto più a quella della sfera quanto meno la carta è bagnabile e, quindi, ad elevato grado di collatura. Come misura del fenomeno si assume l'angolo di contatto della goccia d'acqua con la superficie della carta, cioè l'angolo che la tangente alla superficie della goccia nei punti in cui questa tocca il foglio di carta, forma con il piano del foglio stesso, dalla parte della goccia. Se la carta è idrorepellente, l'angolo di contatto è molto grande; se è invece assorbente tale angolo è molto piccolo (fig. 6).



6. Angolo di contatto dell'acqua per due carte di bagnabilità diversa

Valutazione dei materiali da utilizzare in un eventuale restauro

La scelta dei prodotti da utilizzare nel campo del restauro deve essere effettuata non solo sulla base delle particolari esigenze di intervento, ma valutando in maniera approfondita le possibili conseguenze che l'applicazione potrebbe provocare sui materiali da restaurare; questo soprattutto oggi che l'industria chimica mette a disposizione una grande varietà di prodotti di sintesi alcuni dei quali potrebbero essere validamente impiegati in campo conservativo. La valutazione dell'idoneità di un prodotto deve essere quindi effettuata da personale con preparazione scientifica specifica che lo sottoponga a test e controlli approfonditi definendone, inoltre, le modalità di utilizzazione.

Un prodotto da utilizzare nel campo del restauro deve possedere i seguenti requisiti:

- **efficacia**: è il requisito più ovvio in quanto richiede semplicemente che il prodotto sia pienamente adatto allo scopo, cioè che un deacidificante deacidifichi e impartisca una sufficiente riserva alcalina [6], uno smacchiante elimini o almeno attenui una macchia, un adesivo incolli, etc.
- **reversibilità**: è la possibilità di poter rimuovere con facilità il prodotto qualora lo si ritenga necessario
- **stabilità**: è la caratteristica che ha un prodotto di mantenere più o meno inalterate nel tempo le sue proprietà chimico-fisiche

[6] La riserva alcalina è un deposito di sali a carattere basico presente all'interno della carta per controbbattere future insorgenze di acidità.

- **inerzia**: è la capacità di non alterare le caratteristiche chimico-fisiche della carta e delle mediazioni grafiche del documento su cui è applicato, sia nell'immediato che col trascorrere del tempo.

Per valutare questi requisiti occorre eseguire delle indagini le quali, essendo per la maggior parte distruttive, non possono ovviamente essere effettuate sul documento originale.

Inoltre non risponde ai criteri di una corretta etica professionale impiegare subito un prodotto sul reperto senza averne prima verificato la rispondenza ai vari requisiti con prove simulate. A tale scopo si impiega di solito come materiale di riferimento la carta per cromatografia Whatman che, essendo costituita da un semplice intreccio di fibre di pura cellulosa di cotone senza null'altro aggiunto, evita qualsiasi interferenza col prodotto in esame. L'obiezione al suo impiego risiede nel fatto che, essendo un puro e semplice intreccio fibroso, simula solo lontanamente un foglio di carta.

Nell'indagine indiretta i campioni simulati vengono preparati trattando la carta Whatman col prodotto in esame e valutandone per prima cosa l'efficacia tramite misure delle proprietà ottiche, chimiche, fisiche e tecnologiche eseguite prima e dopo il trattamento. Ad esempio per un deacidificante si eseguiranno misure di pH e di riserva alcalina, per un agente di rinforzo si valuterà la resistenza meccanica, per uno sbiancante la riflettanza [7] e cosìvia.

Si valuterà poi che il prodotto non provochi un danno immediato sulla carta eseguendo, ad esempio, misure di riflettanza per verificare l'eventuale insorgenza di ingiallimento; si accerterà, inoltre, che la sua applicazione non danneggi le mediazioni grafiche (inchiostri, pigmenti, etc).

Spesso il danno non è immediatamente evidente, ma può manifestarsi col trascorrere del tempo. Per tale valutazione non è possibile attendere il responso dell'invecchiamento naturale.

Per ovviare a tali difficoltà sono stati messi a punto dei metodi che danno risultati in tempi relativamente brevi. Approfittando dell'aumento di velocità che tutti i processi chimici subiscono all'aumentare della temperatura, il tempo viene ridotto considerevolmente facendo avvenire l'invecchiamento ad alta temperatura anziché a temperatura ambiente. Si parla perciò di invecchiamento artificiale accelerato.

La scelta della temperatura a cui condurre l'invecchiamento è di fondamentale importanza perché, se è vero che aumentando la temperatura la prova diviene più rapida, è altresìvero che cominciano a divenire significativi pro-

---

[7] La riflettanza rappresenta la quantità di luce riflessa da una superficie rispetto alla quantità di luce incidente.

cessi che a temperatura ambiente non avrebbero avuto modo di manifestarsi a causa delle loro elevate energie di attivazione. In tali casi la degradazione subisce una variazione non solo quantitativa, ma anche qualitativa. Oltretutto una temperatura accettabile per la cellulosa può non esserlo per le altre sostanze presenti nella carta o aggiunte in fase di restauro. Per questi motivi le predizioni formulabili per mezzo dell'invecchiamento accelerato sono correlabili non senza difficoltà con l'invecchiamento naturale.

Si sa inoltre che il degrado è dovuto principalmente a reazioni di tipo idrolitico, in cui cioè interviene la molecola dell'acqua, per cui l'umidità ambientale gioca un ruolo determinante nel processo di deterioramento (specialmente per carte non neutre) e di essa bisogna tener conto nelle prove di invecchiamento accelerato.

L'invecchiamento artificiale viene condotto in opportune camere climatizzate (fig. 7) e, in casi particolari, può essere effettuato simulando l'esposizione alla luce solare o ad atmosfere con inquinanti opportuni.

Esistono alcune condizioni normalizzate a cui condurre l'invecchiamento accelerato.

Il metodo descritto dalla norma ISO 5630-1 del 1982 prevede un invecchiamento in stufa per 3 giorni alla temperatura di 105±2℃; simili condizioni si considerano approssimativamente corrispondenti a 25 anni di invecchiamento naturale. Tale metodo è considerato ormai superato; più validi si ritengono i metodi di invecchiamento caldo-umido:



7. Cella per l'invecchiamento artificiale (foto di C. Fiorentini e L. Liccardo)

- l'ISO 5630-2 del 1985 che prevede una temperatura di 90℃ ed una umidità relativa del 25% con controlli sui campioni dopo 24, 48, 72 e 144 ore
- l'ISO 5630-3 del 1986 che prevede una temperatura di 80℃ ed una umidità relativa del 65%, valori scelti perché conferiscono alla carta un contenuto d'acqua corrispondente a quello presentato a 23℃ e 50% di umidità relativa (valori standard per il condizionamento della carta). I controlli vengono effettuati agli stessi tempi della norma precedente.

Una volta portato a termine l'invecchiamento occorre stabilire quali caratteristiche devono essere prese in considerazione per valutare gli effetti dell'invecchiamento stesso sulla carta trattata con il prodotto in esame rispetto ad un campione non invecchiato. Le varie caratteristiche rispondono in maniera differente ai mutamenti chimico-strutturali causati da questo processo; per tale motivo va presa in considerazione più di una grandezza significativa cercando di abbracciare tutti i possibili effetti sul materiale.

La variazione della resistenza meccanica può essere valutata mediante prove di:

- resistenza alla doppia piegatura
- resistenza al proseguimento della lacerazione
- resistenza a trazione e allungamento percentuale
- assorbimento dell'energia di trazione
- resistenza allo scoppio.

Tra queste grandezze, la resistenza alla doppia piegatura viene considerata quella più sensibile agli effetti dell'invecchiamento.

La variazione delle caratteristiche ottiche può essere valutata tramite la misura di:

- grado di bianco
- opacità
- colore

Le variazioni chimico-strutturali sono evidenziate dalle misure di:

- grado di polimerizzazione viscosimetrico [8]

---

[8] Il grado di polimerizzazione medio viscosimetrico della cellulosa si determina sulla base della viscosità intrinseca di una soluzione di cellulosa in cuproetilendiammina di adatta concentrazione, tramite la relazione:

$\eta_{intrinseco} = K \bullet DP_v^{\alpha}$

dove $\alpha \approx 1$ e K varia leggermente a seconda della normativa presa in considerazione.

- contenuto in alfa-cellulosa [9]
- numero di rame [10]
- pH
- solubilità agli alcali [11]
- contenuto in gruppi funzionali carbonili e carbossili
- distribuzione della lunghezza delle catene molecolari
- formazione di perossidi.

Si raccomanda di seguire nelle prove le seguenti indicazioni:

- preparare un adeguato numero di campioni di carta Whatman trattata coi prodotti in esame specie per le prove che presentano una elevata varianza nei risultati (ad esempio la resistenza alla doppia piegatura)
- non invecchiare nella stessa cella carte trattate con prodotti diversi per prevenire la possibilità di una loro contaminazione dovuta alla sublimazione dei prodotti stessi o dei prodotti generatisi nelle reazioni di degradazione
- eseguire i test fisici e tecnologici in atmosfera controllata (23℃, 50% U.R.) dopo avervi lasciato condizionare i campioni per almeno 48 ore in quanto i risultati dipendono dal contenuto di umidità della carta che è funzione dell'umidità relativa ambientale. La standardizzazione delle condizioni di misura permette di confrontare i dati ottenuti dallo stesso laboratorio in tempi successivi o da laboratori diversi.

Per esprimere i risultati si può considerare la variazione percentuale dei valori della caratteristica esaminata dopo un certo tempo di invecchiamento, oppu-

---

La viscosità rappresenta l'attrito interno di un liquido ed esprime la maggiore o minore facilità di scorrimento di uno strato rispetto a quello adiacente. Viene determinata in base al tempo di efflusso della soluzione sopramenzionata tra i due segni di un apposito strumento dalla forma particolare chiamato "viscosimetro".

Cellulose degradate, e quindi a catena corta, danno luogo a soluzioni che fluiscono più rapidamente il che comporta un minore grado di polimerizzazione.

[9] Una pasta di cellulosa contiene oltre alla cellulosa vera e propria, l'emicellulosa e la lignina La quantità di cellulosa residua dopo l'eliminazione totale della lignina si definisce oleocellulosa; essa si divide in alfa, beta e gamma cellulosa. Se si prende l'oleocellulosa e la si scioglie in presenza di soda al 17,5%, il residuo che rimane si chiama alfa-cellulosa (frazione dell'oleocellulosa insolubile agli alcali) che rappresenta la frazione più stabile.

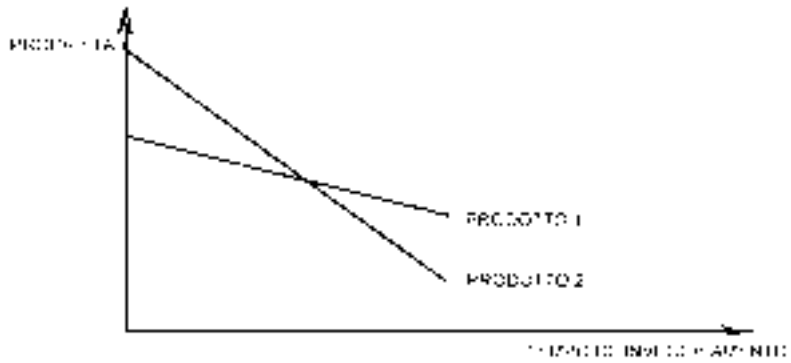
[10] Il numero di rame da un'indicazione sulla quantità di gruppi riducenti presenti nella catena di cellulosa. L'entità di tali gruppi aumenta con la frammentazione della catena e, quindi, col procedere dell'invecchiamento. Cellulose integre danno valori di numero di rame molto bassi. Valori alti, di contro, indicano che la cellulosa ha subito modificazioni chimiche.

[11] La solubilità agli alcali è principalmente funzione dell'ammontare nella carta di materiali carboidrati a catena corta, per cui trattamenti che causano degradazione, in particolare scissione di catena, ne incrementano il valore.

re seguire l'evolversi di tali valori per tempi crescenti, oppure ancora misurare il tempo necessario perché il valore della proprietà scenda al disotto di un minimo prefissato.

In ogni caso occorre tener conto sia del valore iniziale che il prodotto in esame conferisce alla proprietà, sia la velocità con cui questa diminuisce.

Può verificarsi ad esempio il caso in cui un prodotto conferisca un valore iniziale molto elevato ad una determinata proprietà, valore che poi diminuisce rapidamente con l'invecchiamento accelerato. Viceversa un altro prodotto della stessa classe può conferire un valore iniziale inferiore ma mantenerlo più costante nel tempo (fig. 8).



8. Andamento proprietà-tempo di invecchiamento per due diversi prodotti

Le valutazioni comparative della stabilità nel tempo di carte trattate con diversi prodotti sono regolate dal metodo cinetico basato sull'equazione di Arrhenius.

L'equazione di Arrhenius

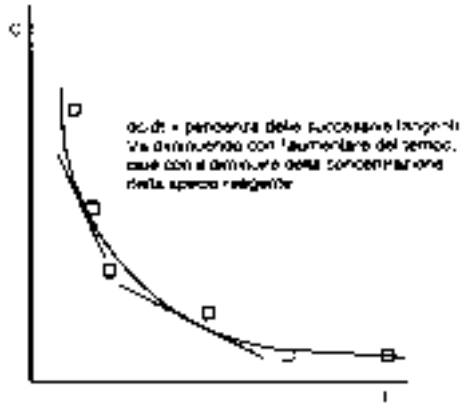
La termodinamica decide se una reazione avviene spontaneamente ma non si preoccupa del tempo necessario affinché si raggiunga l'equilibrio, tempo che potrebbe essere anche molto lungo. Di quest'ultimo aspetto si interessa la cinetica chimica.

Allorché una sostanza A reagisce, essa scompare con una velocità che è pari alla variazione di concentrazione nel tempo col segno meno (il segno diviene positivo se invece, a seguito della reazione chimica, la sostanza A si forma). Una reazione si dice del primo ordine se la velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di una delle specie reagenti, ossia:

$$v = - dc/dt = k\ c$$

dove dc/dt rappresenta la variazione nel tempo della concentrazione (fig. 9).

In forma logaritmica

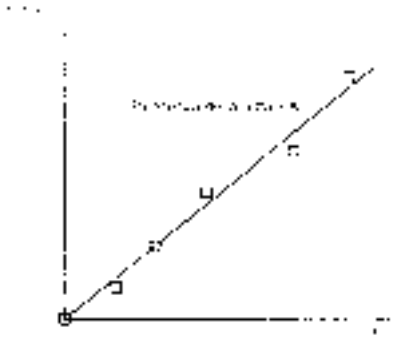


9. Variazione nel tempo della concentrazione di una delle specie reagenti nel caso di una reazione del primo ordine

$$\ln (c_0/c) = k\ t$$

ove c_0 rappresenta il valore noto della concentrazione al tempo zero (inizio della reazione).

Quest'ultima espressione rappresenta una retta nel piano [ln (c_0/c), t] di pendenza pari a k, definita come costante di velocità di reazione (fig 10).



10. La stessa curva di fig. 9 con l'asse delle ordinate in scala logaritmica

L'equazione di Arrhenius esprime la relazione tra la velocità di reazione (o meglio la costante di velocità) e la temperatura:

$$k = A\, e^{(-E/RT)}$$

k = costante di velocità di reazione

A = fattore costante in cui rientrano molti parametri fra cui il fattore sterico della reazione e la frequenza di collisione delle molecole.

(Perché due molecole reagiscano è necessario che si urtino e che l'urto sia efficace, cioè che le molecole posseggano energia sufficiente per far avvenire la reazione e che l'urto avvenga in zone sensibili di esse. Quest'ultima condizione, detta fattore sterico della reazione, ha notevole importanza nelle reazioni in cui sono interessate grosse molecole organiche per le quali la possibilità di dare una certa reazione può risiedere soltanto in una particolare zona della molecola.

La frequenza di collisione delle molecole rappresenta il numero di collisioni per secondo e varia con la radice quadrata della temperatura.)

e = base dei logaritmi naturali = 2,71828

E = energia di attivazione, Kcal/mole

(L'energia di attivazione rappresenta la barriera di energia che esiste tra i prodotti iniziali e finali di una reazione, cioè l'ostacolo che deve essere superato perché la reazione, anche se spontanea, abbia luogo.)

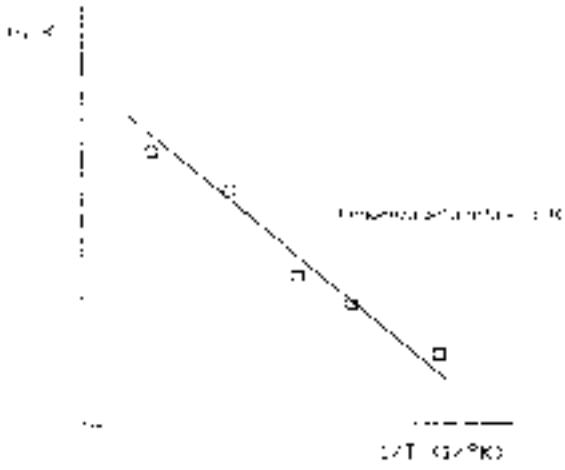
R = costante dei gas = 1,9872 cal /K g mole

T = temperatura assoluta, K

In forma logaritmica l'equazione di Arrhenius diviene:

$\ln k = \ln A - E/(R\,T)$

Il grafico di ln k contro 1/T conduce ad una retta di pendenza pari a -E/R (fig. 11).



11. Rappresentazione grafica dell'equazione di Arrhenius

Da rilevare che l'energia di attivazione E è costante se nel campo di temperatura in esame avviene una sola reazione chimica.

In ogni caso le reazioni in questione possono essere solo quelle la cui velocità dipende dalla temperatura. L'equazione di Arrhenius non tiene conto di mutamenti associati con l'azione della luce, dell'umidità, dei contaminanti atmosferici.

Per quel che riguarda l'invecchiamento accelerato della carta anche se si opera variando esclusivamente la temperatura e mantenendo costanti tutti gli altri fattori, le reazioni che avvengono sono più di una e fra loro intercorrelate (cosa che avviene d'altronde anche nell'invecchiamento naturale) per cui l'applicazione alla carta del trattamento cinetico dei dati è poco rigorosa.

Per semplicità viene presa in considerazione la variazione di una o più proprietà significative, variazione che riassume in un certo senso gli effetti delle varie reazioni di degradazione.

In analogia con l'equazione della cinetica chimica per una reazione del primo ordine, si avrà:

$$dp/dt = k\ p$$

p = valore della proprietà.

Analogamente in forma logaritmica:

$\ln (p_0/p) = k\ t$

p_0 = valore della proprietà al tempo zero (campione non invecchiato)

p = valore della proprietà al tempo t

k = costante di velocità di variazione della proprietà.

Graficando $\ln (p_0/p)$ contro t si ottiene una retta di pendenza pari a k.

Perché l'impiego della cinetica chimica nella valutazione dell'invecchiamento accelerato possa fornire risultati di una certa attendibilità è necessario che:

- le proprietà scelte seguano cinetiche del primo ordine a tutte le temperature sperimentate
- l'energia di attivazione sia indipendente dalla temperatura, ovvero il grafico di Arrhenius risulti lineare
- siano mantenuti costanti tutti gli altri fattori (luce, umidità, ecc.).

Soddisfatti tali requisiti diviene possibile estrapolare la relazione ottenuta tramite l'invecchiamento accelerato a differenti temperature e determinare la velocità di variazione della proprietà k a temperatura ambiente.

I grafici di Arrhenius relativi all'invecchiamento accelerato della carta sono solo approssimativamente lineari; presentano infatti deviazioni piuttosto accentuate tali che non è possibile una accurata predizione in senso assoluto di quello che avverrà a temperatura ambiente.

Purtuttavia il metodo cinetico illustrato permette valutazioni di tipo comparativo dal confronto dei valori di k estrapolati.

L'intervento di restauro non va eseguito sempre e comunque, ma solo quando il manufatto, nella sua complessità, non assolve più adeguatamente alla funzione per la quale era stato prodotto e in seguito conservato. Infatti l'intervento di restauro costituisce sempre per il manufatto un evento traumatico, al di la della correttezza e della abilità con cui viene effettuato. Dopo l'intervento a volte l'opera ne esce più fragile di prima, o perchè qualcosa è stato sottratto o perchè, al contrario, sono stati immessi dei prodotti con i quali i materiali che la costituiscono dovranno stabilire un equilibrio.

Si auspica che gli effetti del restauro durino il più a lungo possibile riuscendo a rallentare il naturale degrado, inibendo o limitando l'insorgere dei fattori di deterioramento che quel degrado accelerano talvolta in notevoli proporzioni.

Ciò premesso, passiamo ad illustrare i più comuni trattamenti di recupero su materiale cartaceo ponendo in particolare l'attenzione sulla interazione tra il materiale ed il prodotto utilizzato.

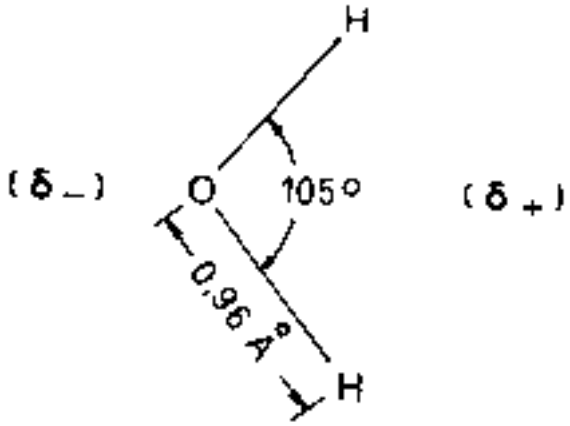
Interventi di restauro conservativo

Lavaggio in acqua. – Anche se può sembrare strano che una semplice immersione in acqua possa contribuire alla futura consevazione di un documento cartaceo, il lavaggio rappresenta uno degli interventi più utili e diffusi. Lo scopo principale di questo trattamento è la rimozione delle sostanze solubili e potenzialmente dannose che possono essere presenti nel manufatto cartaceo sia quali prodotti derivanti dalla degradazione chimico-fisica e biologica della carta, sia depositate come particellato proveniente dall'ambiente di conservazione. L'allontanamento di queste sostanze è necessario in quanto, ad esempio, alcuni prodotti di degradazione presentano reazione acida, le polveri possono contenere spore fungine, oppure essere costituite da metalli pesanti che agiscono come catalizzatori delle reazioni di degradazione.

Il lavaggio produce inoltre uno sbiancamento generale del documento dovuto alla solubilizzazione delle sostanze colorate presenti sia come prodotti della degradazione, sia indotte da cause esterne; a volte il miglioramento dell'aspetto esteriore è tale da rendere superfluo un trattamento di sbianca che è certamente più traumatico.

Ma in che modo l'acqua riesce ad operare la solubilizzazione delle sostanze presenti all'interno del foglio di carta? Occorre premettere che la molecola dell'acqua è costituita da due atomi di idrogeno ed uno di ossigeno (fig. 12), elementi che presentano una notevole differenza di elettronegatività.

Questa è la proprietà che un atomo, impegnato in un legame, ha di addensare su di sé la carica elettrica negativa.Tanto maggiore è la differenza di elettronegatività tra gli atomi che costituiscono il legame, tanto maggiore risulterà lo squilibrio nella distribuzione delle cariche elettriche positive e negative e questo porterà alla formazione di un dipolo. Nel caso dell'acqua l'ossigeno, che è fortemente elettronegativo rispetto all'idrogeno, assume su di sé la carica negativa lasciando quest'ultimo carico positivamente e quindi rende l'acqua un solvente fortemente polare. Per quel che riguarda la solubilità vale l'aforisma "il simile discioglie il suo simile": considerando che molte delle sostanze estranee presenti sulla carta sono polari, l'acqua agisce su di esse come un solvente molto efficace.



12. Molecola dell'acqua

Inoltre l'acqua, rigonfiando le fibre di cellulosa e allentando i legami idrogeno sia al loro interno che tra di esse, può penetrare più facilmente nella struttura della carta e quindi agire in profondità. L'azione dell'acqua sui legami idrogeno può spiegare perché, dopo lavaggio e asciugatura, spesso migliorano alcune caratteristiche meccaniche (resistenza alla piegatura, flessibilità) del foglio di carta. Infatti durante l'asciugatura possono formarsi più legami idrogeno interfibra di quanti ne fossero presenti inizialmente.

Naturalmente il lavaggio in acqua deve essere eseguito con tutte le precauzioni del caso, tenendo presente che le condizioni del documento devono essere tali da consentirgli di sopportare senza rischi il trattamento. Prima di eseguire il lavaggio è indispensabile valutare la solubilità delle mediazioni grafiche eventualmente presenti e anche qualora i risultati delle prove di tamponamento fossero confortanti, è sempre auspicabile seguire il corso del trattamento per poter intervenire tempestivamente nel caso si verificassero degli inconvenienti. Inoltre l'immersione in acqua può provocare la solubilizzazione di parte della collatura della carta il che può richiedere un successivo rinsaldo. Un fenomeno che generalmente si verifica nelle carte moderne è la variazione dimensionale dei fogli trattati, maggiore nella direzione perpendicolare al verso delle fibre (verso macchina) poiché le fibre si rigonfiano notevolmente più di quanto si allunghino.Questo può rappresentare un problema soprattutto nel caso in cui le carte trattate facciano parte di un fascicolo che dovrà essere riassemblato dopo il restauro; inevitabilmente i singoli fogli saranno di dimensioni diverse gli uni dagli altri.

In alcuni casi la carta non è facilmente bagnabile a causa di un elevato grado di collatura o nelle zone in cui si sia verificato un attacco microbico. Per migliorare la sua bagnabilità si può ricorrere all'aggiunta di alcool etilico all'acqua del bagno di lavaggio. La miscela idroalcoolica possiede, infatti, una maggiore capacità di penetrazione rispetto all'acqua pura, dovuta all'abbassamento della tensione superficiale indotta dall'alcool.

Nel caso in cui la fragilità del documento non consenta di operare per immersione, si può ricorrere a trattamenti localizzati per tamponemento.

Tensione superficiale e bagnabilità della carta

Un liquido è costituito da un insieme di molecole sottoposte ad attrazione reciproca. Una molecola interna alla massa del liquido sarà sollecitata in egual misura in tutte le direzioni da quelle vicine e quindi la risultante sarà nulla. Le molecole che costituiscono lo strato superficiale, invece, sono soggette all'attrazione sia delle molecole d'acqua sottostanti che di quelle dell'aria sovrastante. Poichè l'attrazione esercitata dal liquido è maggiore di quella dell'aria, la distribuzione delle forze non è uniforme: ma sarà orientata verso il basso ed è per questo che la superficie di un liquido tende ad assumere una forma concava. Per vincere questa attrazione verso l'interno è necessaria una energia che si definisce come *tensione superficiale* e che è caratteristica di ogni liquido.

La carta si bagna tanto più facilmente a contatto dell'acqua quanto maggiore è l'attrazione che la sua superficie esercita sulle molecole del liquido rispetto alla tensione super-

ficiale. Per aumentare la bagnabilità occorre diminuire la tensione superficiale e questo si può ottenere aggiungendo all'acqua un liquido con una tensione superficiale inferiore come ad esempio l'alcool etilico (22,3 dine cm^{-1} contro 72,8).

Smacchiamento. – Per macchia si intende una sostanza solida o liquida che, venuta accidentalmente a contatto con la carta, viene da questa assorbita totalmente o parzialmente. Il primo caso si verifica con i liquidi omogenei o soluzioni (caffè, té, vino), il secondo con i liquidi eterogenei o sospensioni (sangue, latte, inchiostro) e con i solidi (catrame, cera, deiezioni di insetti, resine).

Sull'opportunità di operare la rimozione delle macchie dai documenti cartacei incidono considerazioni di diversa natura. Bisogna innanzitutto valutare l'aspetto conservativo, ossia se la permanenza della macchia costituisca un rischio per la vita futura del materiale, nel qual caso va necessariamente rimossa. Non meno importante è la possibilità di poter fruire agevolmente delle informazioni contenute nel documento (le macchie potrebbero aver coperto parte dello scritto) nonchè l'aspetto estetico che assume particolare rilevanza nelle stampe artistiche.

In tutti gli altri casi può non essere conveniente sottoporre il documento ad un trattamento che, nonostante le precauzioni adottate, risulta comunque traumatico.

Lo smacchiamento consiste nel trattamento di rimozione della macchia per mezzo di un processo di solubilizzazione della stessa con acqua o solventi opportuni.

La scelta del solvente adatto è determinata non solo dalla sua capacità di solubilizzare le sostanze costituenti la macchia, ma anche dalla sua inerzia nei confronti di inchiostri e colori. Per questo è indispensabile eseguire, prima del trattamento, i test di solubilità per il solvente (o la miscela di solventi) che si intende impiegare. Questi test vanno eseguiti sempre e comunque senza mai fidarsi di esperienze precedenti; bisogna infatti considerare che la fabbricazione di inchiostri e colori era nel passato prettamente artigianale per cui la loro composizione risultava variabile (diversità nelle materie prime utilizzate o rapporti variabili fra gli ingredienti).

Per favorire l'allontanamento delle sostanze disciolte si usa tamponare la macchia dal lato in cui si presenta meno evidente ponendo sul retro un foglio di carta assorbente che attira il solvente facilitandone il passaggio attraverso lo spessore del foglio di carta. Un accorgimento per evitare la formazione di aloni consiste nell'eseguire l'operazione di tamponamento partendo dalla periferia della macchia e procedendo gradualmente verso il centro.

Particolarmente vantaggioso è l'impiego della tavola aspirante che consiste in una rete a maglie fitte al di sotto della quale viene creata una depressione. L'aspirazione continua del solvente con le sostanze in esso disciolte limita lo spandimento del solvente stesso che rimane concentrato nella zona macchiata agendo cosìpiù efficacemente. Inoltre la depressione, accelerando e forzando il processo, fa sìche il solvente riesca ad attraversare lo spessore della carta trasportando con sé le sostanze costituenti la macchia prima di evaporare..

La scelta del solvente da utilizzare dipende innanzitutto dalla composizione chimica della macchia; per quelle più frequentemente riscontrate i solventi da utilizzare sono noti e riportati nella tabella che segue.

Macchie	**Solventi**
Olio	acetone, alcool etilico, benzina, tricloroetilene (trielina), triclorometano (cloroformio)
Nastro adesivo	acetone, alcool etilico, etere etilico, etilcellosolve, metilcellosolve, triclorometano
Penne a sfera e pennarelli	acetone, alcool etilico, glicol etilenico, glicol polietilenico 200
Inchiostro per timbri	acetone, acido acetico ed etanolo (1:1), dimetilsolfossido
Macchie di resina	alcool etilico, dimetilformammide, glicole etilenico, piridina, tetraidrofurano
Idrocarburi (nafta e catrame)	benzina, cicloesano, tricloroetilene
Cera	benzina, etere etilico

Talvolta la natura della macchia non è conosciuta; in questo caso occorre provare più solventi a diversa polarità seguendo tutte le precauzioni relative alla solubilità delle eventuali mediazioni grafiche.

Sbiancamento. – La carta, come ogni altro materiale, tende, col passare del tempo, a subire delle alterazioni che solitamente si manifestano con un ingiallimento più o meno accentuato. La rapidità con cui il fenomeno si manifesta dipende sia dalla stabilità intrinseca della carta che dall'intervento di agenti esterni. La colorazione assunta con l'invecchiamento è dovuta alla formazione di gruppi cromofori come i carbonili (aldeidi e chetoni) che si sviluppano per ossidazione progressiva degli ossidrili della cellulosa. Altri cromofori possono derivare dalla lignina che è molto sensibile alla ossidazione provocata dalla luce. Questi gruppi cromofori sono caratterizzati dalla presenza di doppi legami, particolarmente

reattivi, che sono i responsabili della colorazione in quanto alcuni elettroni che li costituiscono possono utilizzare l'energia delle radiazioni luminose per eseguire transizioni elettroniche (salti di orbitale). Quando questi assorbimenti di energia cadono nella zona visibile dello spettro si ha la sensazione del colore.

Per sbiancamento si intende la trasformazione, mediante un processo chimico di ossido-riduzione, delle sostanze colorate in sostanze incolori. Lo scopo del trattamento è di aumentare il grado di bianco della carta migliorando il contrasto tra inchiostro e supporto a favore della leggibilità.

Lo sbiancamento viene eseguito con agenti chimici ossidanti o, più raramente, riducenti che operano la trasformazione delle sostanze colorate in incolori trasformando i doppi legami (insaturi) in legami semplici (saturi). Con le reazioni di ossidazione i gruppi carbonilici vengono trasformati in carbossilici, con le reazioni di riduzione in gruppi alcoolici. Purtroppo attualmente non si conosce un prodotto che operi selettivamente sui gruppi cromofori lasciando integra la cellulosa, per cui, dopo il trattamento, la carta risulta particolarmente indebolita e più sensibile all'azione di agenti degradanti. Inoltre, residui dei prodotti sbiancanti che non siano stati completamente eliminati, possono essere causa nel tempo di ulteriori danni.

Lo sbiancamento non può quindi considerarsi un intervento di "restauro conservativo" e il suo impiego andrebbe ridotto ai casi di assoluta necessità (illeggibilità del documento a causa del forte imbrunimento del supporto) e mai eseguito per esigenze puramente estetiche.

I più noti sbiancanti sono l'ipoclorito di calcio o di sodio, la cloramina T, l'acqua ossigenata, il clorito di sodio, il permanganato di potassio. In una circolare stilata congiuntamente tra l'Istituto Centrale per la Patologia del Libro e il Centro di fotoriproduzione legatoria e restauro si propone l'uso degli agenti sbiancanti solo in casi eccezionali e limitatamente all'ipoclorito di calcio [12] e all'acqua ossigenata [13].

---

[12] L'ipoclorito di calcio va usato in soluzione a pH compreso tra 9,5 e 10,5; per limitare la degradazione della cellulosa in conseguenza del trattamento di sbianca, occorre seguire una procedura a stadi che prevede: umidificazione, lavaggio, deacidificazione, sbiancamento, lavaggio, drenaggio, immersione in acido acetico, lavaggio, drenaggio, deacidificazione e asciugatura. Il procedimento risulta piuttosto complesso e quindi rischioso per l'integrità di documenti particolarmente fragili; non deve essere utilizzato su carte contenenti lignina in quanto, in conseguenza dell'alcalinità della soluzione, potrebbero formarsi colorazioni giallo-rosse.

[13] L'acqua ossigenata deve essere utilizzata alla concentrazione di 2 o 3 volumi (0,6-1%) neutralizzata con poche gocce di ammoniaca poichè il prodotto commerciale viene generalmente stabilizzato con acido solforico che potrebbe arrecare gravi danni alla cellulosa. Il trattamento comprende diversi stadi: umidificazione, lavaggio, deacidificazione, asciugatura, sbiancamento, asciugatura. Questo trattamento è meno degradante per la cellulosa e meno complesso di quello con l'ipoclorito di calcio.

Reazioni di ossido-riduzione

Una reazione di ossido-riduzione è una reazione chimica in cui esiste il passaggio di elettroni tra una sostanza chimica ad un'altra. Si dice che la sostanza che perde elettroni si ossida ed è chiamata riducente, quella che li acquista si riduce ed è detta ossidante. Non esiste un ossidante se non in presenza di un riducente; infatti non si parla di reazione di ossidazione o di riduzione ma queste costituiscono le due semireazione della reazione di ossido-riduzione. Infatti se c'è una specie che acquista elettroni deve, necessariamente, essercene una che li perde.

Mediante misure di natura elettrochimica vengono rilevati i potenziali ossidoriduttivi delle varie sostanze rispetto a quello dell'idrogeno.

Le varie specie chimiche vengono in tal modo ordinate secondo una scala di potere ossidante crescente. Nella reazione di ossido-riduzione tra due sostanze, che in questo caso vengono detti semielementi, si può prevedere quale di esse si comporterà da ossidante rispetto all'altra (che sarà il riducente) sulla base della loro posizione relativa nella scala.

Deacidificazione. – L'acidità nella carta può sorgere in modi differenti:

- da gruppi carbossilici (-COOH), formatisi a partire dai gruppi idrossili (-OH) o a seguito dei trattamenti ossidanti di sbianca (eliminazione delle ultime tracce di sostanze incrostanti dai vegetali utilizzati come materia prima per la fabbricazione della carta, trattamenti di restauro) o per degradazione naturale della cellulosa, principalmente in presenza di metalli pesanti che fungono da catalizzatori
- dalla parziale o totale idrolisi dell'allume (solfato doppio di alluminio e potassio) impiegato per la collatura della carta con gelatina
- dalla parziale o totale idrolisi del solfato di alluminio impiegato nella collatura della carta con colofonia
- dall'acido solforico contenuto negli inchiostri ferrogallotannici
- dai metaboliti prodotti da alcuni microfunghi che prolificano sulla carta
- dall'anidride solforosa presente negli ambienti di conservazione come inquinante atmosferico.

Una parta dell'acidità è solubile in acqua (acido solforico, prodotti di degradazione della cellulosa a catena corta) e può essere facilmente rimossa anche col solo lavaggio in acqua.

Una parte invece (gruppi carbossilici, allume parzialmente idrolizzato legato alla catena di cellulosa) è più difficilmente rimovibile per cui occorre un trattamento di deacidificazione vero e proprio.

Tramite la deacidificazione si realizza la neutralizzazione dell'acidità della carta nonchè il rilascio tra le sue fibre di una certa quantità di sali che garantiscono una riserva alcalina per controbattere future insorgenze di acidità. Queste ultime provengono soprattutto da agenti esterni, in particolare dall'inquinamento acido.

La deacidificazione, che è uno dei trattamenti di restauro conservativo più diffusi, viene generalmente eseguita per immersione del documento in soluzioni opportunamente preparate. A volte il deacidificante viene distribuito sulla carta tramite pennellatura o a spruzzo. Questi metodi sono ovviamente meno efficaci dell'immersione, ma permettono di operare anche sui libri senza dover ricorrere alla scucitura, oppure su carte estremamente fragili per le quali è particolarmente indicato il metodo a spruzzo.

Il metodo per immersione presenta il vantaggio di un'azione neutralizzante più completa e maggiormente diffusa all'interno delle fibre di cellulosa. Infatti con l'immersione in acqua queste ultime si rigonfiano notevolmente incrementando il loro diametro del 20%; in tal modo si allargano i pori e l'acqua penetra tra le fibre allentando i legami tra di loro, permettendo alla sostanza deacidificante di penetrare in profondità. Un lavaggio preliminare può essere quindi utile non solo per allontanare lo sporco solubile, ma anche per preparare la strada all'agente deacidificante. Un lavaggio successivo al trattamento è invece sconsigliabile per evitare di asportare parte del deposito alcalino, presente tra le fibre, necessario a svolgere l'azione tamponante nei confronti dell'acidità futura.

Naturalmente, quale che sia la metodologia adottata, l'intervento deve essere preceduto dalle prove di solubilità delle mediazioni grafiche nella soluzione di trattamento. Nel caso in cui esse si rivelino solubili si può ricorrere al fissaggio con sostanze protettive che vanno rimosse al termine del trattamento stesso, oppure optare per la deacidificazione in ambiente non acquoso. La prima soluzione è praticabile solo quando gli elementi solubili si trovano in aree circoscritte (note a margine, capilettera, miniature, etc.).

Tra i deacidificanti acquosi citiamo il carbonato di calcio 0,006 N (soluzione semisatura) [14] e l'idrossido di calcio 0,02 N (soluzione semisatura) che sono i prodotti consigliati nella tabella congiunta elaborata dal Centro di fotoripro-

---

[14] Poiché il carbonato di calcio è praticamente insolubile in acqua, la soluzione deacidificante va preparata sciogliendo 30 g del sale in 100 litri di acqua deionizzata sotto gorgogliamento di anidride carbonica fino a limpidezza. L'agente deacidificante vero e proprio è il bicarbonato di calcio che si ottiene per interazione tra il carbonato di calcio, l'acqua e l'anidride carbonica:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

duzione legatoria e restauro degli Archivi di Stato e dall'Istituto Centrale per la Patologia del Libro.

La stessa tabella per la deacidificazione non acquosa consiglia l'acetato di calcio e il metilcarbonato di magnesio (0,025 M) in metanolo.

LORENA BOTTI - DANIELE RUGGIERO

BIBLIOGRAFIA

J.H. GRAFF, *A Color Atlas for Fiber Identification*, Wisc., The Institute of Paper Chemistry, 1940.

W.J. BARROW, *Cause e rimedi del deterioramento dei materiali librari. Fabbricazione e collaudo di carta durevole*, in «Bolletino dell'Istituto per la patologia del libro», n. 19, 1960, pp. 40-69.

M. LUCIANI-L. CORSI, *Effetti dei trattamenti di sbianca da laboratorio su carte invecchiate*, in «Indicatore grafico», n. 7, 1963, pp. 27-55.

W.J. BARROW, *Permanence/Durability of the Book - A Two Year Research Program*, Richmond, W. J. Barrow Research Laboratories, 1963

A.F. GASPARINETTI, *Documenti inediti sulla fabbricazione della carta in Emilia*, in *Industria della carta*, Milano 1963.

W.J. BARROW, *Permanence/Durability of the Book II: Test Data of Naturally Aged Papers*, Richmond, W.J. Barrow Research Laboratories, 1964.

L. SANTUCCI, *Alterazioni chimiche, metodi di studio e prevenzione*, in «Bollettino dell'Istituto per la patologia del libro» n. 1, 1968, pp. 125-131.

E.W. EDWIN, *Deterioration of library collections today*, in *Atti della conferenza Deterioration and preservation of library materials* del 4-6 agosto 1969, Chicago, The University of Chicago Press, 1969, pp. 1-17.

A.D. BAYNES-COPE, *The non-aqueous deacidification of documents*, in «Restaurator», vol. 1, n. 1, 1969, pp. 2-9.

C. J. WESSEL, *Environmental factors affecting the permanence of library materials*, in *Atti della conferenza deterioration and preservation of library materials* del 4-6 agosto 1969, Chicago, The University of Chicago Press, 1969, pp. 39-84.

P. SILVESTRONI, *Fondamenti di chimica*, Roma, Veschi, 1970³.

J.C. WILLIAMS, *Chemistry of deacidification of paper*, in «Bulletin of the American Group - IIC», vol. 12, n. 1, 1971, pp. 16-32.

L. SANTUCCI, *Degradazione della cellulosa in presenza di composti inorganici.* I. *Influenza dell'umidità sul comportamento di cellulosa contenente carbonati di calcio e magnesio*, in «Bollettino dell'Istituto per la patologia del libro», n. 32, 1973-74, pp. 57-72.

P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* I. *Determinazione dei gruppi carbonilici e carbossilici. Esame della letteratura ed esperimenti preliminari*, in «Bollettino dell'Istituto per la patologia del libro», n. 32, 1973-74, pp. 5-22.
L. SANTUCCI, *Degradazione della cellulosa in presenza di composti inorganici.* II. *Conseguenze del trattamento con bicarbonati di magnesio e di calcio ai fini della deacidificazione*, in «Bollettino dell'Istituto per la patologia del libro», n. 32, 1973-74, pp. 73-89.
G. POLES-A. DELLA GIOVANNA, *Analisi microscopica delle fibre naturali nella carta*, Cuneo, Associazione Tecnica Italiana per la Cellulosa e la Carta, 1974.
L. SANTUCCI-G. VENTURA-M. PLOSSI ZAPPALÀ, *An evaluation of some nonaqueous deacidification methods for paper documents*, *Etudes concernant la restauration des archives, des livres et des manuscrits*, «Archives de Belgique», Numéro Spécial, n. 12, 1974, pp. 131-154.
D.D. ROBERSON, *The evaluation of permanence and durability*, in TAPPI, n. 12, 1976, pp. 63-69.
B.L. BROWNING, *The Application of Chemical and Physical Tests in Estimating the Potential Permanence of Paper and Papermaking Materials*, in *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, 30-31 agosto 1976, Washington, American Chemical Society, 1977, pp. 286-313.
J.S. ARNEY-H. CHAPDELAINE, *A Kinetic Study of the Influence of Acidity on the Accelerated Aging of Paper*, *Ibid.*, pp. 189-204.
Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper, *Ibid.*, pp. 37-61.
G.C. GRAY, *Determination and Significance of Acctivation Energy in Permanence Tests*, *Ibid.*, pp. 286-313.
N.S. BAER-N. INDICTOR, *Use of the Arrhenius Equation in Multicomponent System*, *Ibid.*, pp. 336-351.
G.B. KELLY Jr.-L. TANG-M.K. KRASNOW, *Methyl magnesium carbonate. An improved nonaqueous deacidification agent*, *Ibid.*, pp.62-71.
R.D. CARDWELL-P. LUNER, *Thermogravimetric analysis of pulps. III. TGA profiles*, *Ibid.*, pp. 362-381.
R.D. CARDWELL-P. LUNER, *Thermogravimetric analysis of pulps. IV. Thermal stability indices*, *Ibid.*, pp. 382-396.
A.A. DUSWALT, *Thermal Analysis Study of Paper Permanence*, *Ibid.*, pp. 352-361.
E.L. GRAMINSKI-E. J. PARKS-E. E. TOTH, *The Effects of Temperature and Moisture on the Accelerated Aging of Paper*, in «Restaurator», vol. 2, n. 3-4, 1978, pp. 175-178.
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* II. *Applicazione dell'analisi statistica alle misure meccaniche. Alcuni dati su campioni sottoposti ad irraggiamento gamma*, in «Bollettino dell'Istituto Centrale per la patologia del libro», n. 35, 1978-79, pp. 21-32.
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* III. *Interazioni acqua-cellulosa: aspetti strutturali e termodinamici. Una rassegna della letteratura in vista delle applicazioni nel campo del restauro e della conservazione*, in «Bollettino dell'Istituto Centrale per la patologia del libro», n. 35, 1978-79, pp. 33-53.

W.K. WILSON-E.J. PARKS, *An Analysis of the Aging of Paper: Possible Reactions and their Effects on Mesaurable Properties*, in «Restaurator», vol. 3, n. 1-2, 1979, pp. 37-61.
A. DONNITHORNE, *Chlorine dioxide: observations on its use in paper bleaching*, in «The Paper Conservator», vol. 4, 1979, pp. 20-32.
J.C. WILLIAMS, *Paper Permanence: A Step in Addition to Alkalization*, in «Restaurator», vol. 3, n. 3, 1979, pp. 81-89.
M. HEY, *The washing and aqueous deacidification of paper*, in «The Paper Conservator», vol. 4, 1979, pp. 66-80.
W.K. WILSON-E. J. PARKS, *Comparison of Accelerated Aging of Book Paper in 1937 with 36 Years Natural Aging*, in «Restaurator», vol. 4, n. 1, 1980, pp. 1-55.
G. CALABRÒ, *La carta. Storia e vicissitudini attraverso i secoli*, in «Bollettino dell'Istituto Centrale per la patologia del libro», n. 36, 1980, pp. 241-249.
J.S. ARNEY-A.J. JACOBS-R. NEWMAN, *The influence of deacidification on the deterioration of paper*, in JAIC, vol. 19, 1980, pp. 34-41.
N.J. SEELEY, *Aspetti chimici del deterioramento e della conservazione della carta*, in "Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro", n. 36, 1980, pp. 251-261.
L. ROSSI, *Studio della deacidificazione non acquosa con acetato e formiato di calcio in soluzioni alcoliche*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 37, 1981, pp.41-54.
A. SCIMIA, *Sperimentazione per una soluzione idroalcolica deacidificante*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 37, 1981, pp. 67-72.
A. D'AVENI-A. ROBERT, *Contribution à l'étude du blanchiment des pates cellulosiques par le bioxyde de chlore*, in «Cellulose Chemistry and Technology», vol. 15, 1981, pp. 551-565.
A. D'AVENI-A. ROBERT, *Contribution à l'étude du blanchiment des pates cellulosiques par le bioxyde de chlore.* II. *Role des produits oxychlores formés au cours du blanchiment*, in «Cellulose Chemistry and Technology», vol. 15, 1981, pp. 661-668.
Restauro e conservazione delle opere d'arte su carta, Firenze, Olschki, 1981.
M. PLOSSI ZAPPALÀ, *Effetto sulla cellulosa di soluzioni acquose di idrossido di calcio*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 37, 1981, pp.29-40.
A. D'AVENI-A. ROBERT, *Contribution à l'étude du blanchiment des pates cellulosiques par le bioxyde de chlore.* III. *Mècanismes rèactionnels*, in «Cellulose Chemistry and Technology», vol. 16, 1982, pp. 77-86.
L. SANTUCCI, *Il ruolo della chimica nella conservazione del patrimonio librario*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 38, 1982-83, pp. 121-148.
P. CALVINI, *Metodologie di studio sulla cellulosa.* IV. *Simulazione numerica dei processi di degradazione. Alcune note introduttive*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 38, 1982-83, pp. 33-48.
I. BLOCK, *Temperature and Humidity Effects in the Accelerated Aging of Cellulosic Textiles*, Riunione dell'ICOM, 7°meeting triennale, Copenhagen 1984.
C.J. SHAHANI-F.H. HENGEMIHLE, *The Influence of Copper and Iron on the Permanence of*

Paper, in *Historic Textiles and Paper Materials Conservation and Characterization,* 27-29 agosto 1984, Washington, American Chemical Society, 1986, pp. 387-410.
J.M. CARDAMONE-P. BROWN, *Evaluation of Degradation in Museum Textiles Using Propery Kinetics*, *Ibid.*, pp. 41-75.
C. FEDERICI-M. HEY-F.S. DI LAPIGIO, *Conservazione e restauro delle opere d'arte su carta. I procedimenti di pulitura*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 39, 1984-85, pp. 57-74.
L. MITA, *Riconoscimento delle fibre nella manifattura della carta*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 39, 1984-85, pp. 107-118.
M. PLOSSI ZAPPALÀ, *La degradazione del materiale librario dovuta a fattori ambientali*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 39, 1984-85, pp. 137-150.
L. SANTUCCI-V. GROSSO, *Aspetti chimici dello sbiancamento della carta. Effetti secondari di ipoclorito e clorito di sodio, e ossidanti coesistenti o derivati*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 39, 1984-85, pp. 165-186.
R.L. FELLER-S.B. LEE-J. BOGAARD, *The Kinetics of Cellulose Deterioration*, in *Historic Textiles and Paper Materials Conservation and Characterization*, 27-29 agosto 1984, Washington, American Chemical Society, 1986, pp. 329-347.
D. RUGGIERO, *La misura del pH dei documenti*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 40, 1986, pp. 145-156.
D. MIHRAM, *Paper Deacidification: A Bibliographic Survey - Part I*, in «Restaurator», vol. 7, n. 2, 1986, pp. 81-98.
D. MIHRAM, *Paper Deacidification: A Bibliographic Survey - Part II*, in «Restaurator», vol. 7, n. 2, 1986, pp. 99-118.
G. CALABRÒ, *La carta: nata per durare*, in «Cellulosa e carta», vol. 38, n. 4, 1987, pp. 54-57.
I. BLOCK, *Kinetic Modelling of the Degradation of Textiles*, in *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, Summer School Press, 1987, pp. 203-205.
A. LIENARDY-P. VAN DAMME, *A Bibliographical Survey of the Bleaching of Paper*, in «Restaurator», vol. 9, n. 4, 1988, pp. 178-198.
C. MARCONI, *Influenza della deacidificazione acquosa con idrossido di calcio nei riguardi della resistenza della carta Whatman all'attacco di miceti carticoli*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 43, 1989, pp. 177-184.
D. RUGGIERO, *Fibre e analisi microscopica*, in «Bollettino dell'Istituto centrale per la patologia del libro», n. 43, 1989, pp. 185-196.
C. QUAGLIERINI, *Manuale di merceologia tessile*, Bologna, Zanichelli, 1989.
A. LIENARDY-P. VAN DAMME, *Practical deacidification*, in «Restaurator», vol. 11, n. 1, 1990, pp. 1-21.
A. LIENARDY-P. VAN DAMME, *Paper Washing*, in «The Paper Conservator», vol. 14, 1990, pp. 23-29.
E. STROFER-HUA, *Experimental Measurement: Interpreting Extrapolation and Prediction by Accelerated Aging*, in «Restaurator», vol. 11, n. 4, 1990, pp. 254-266.

K. BREDERECK-A. HABERDITZL-A. BLUHER, *Paper deacidification in large workshop: effectiveness and praticability*, in «Restaurator», n. 11, n. 3, 1990, pp. 165-178.
C.V. HORIE, *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*, London, Butterworths, 1990.
G. CALABRÒ-F. SAVAGNONE-M. T. TANASI, *Le carte permanenti: scelta dei test e delle condizioni di invecchiamento artificiale*, in «Cellulosa e Carta», n. 3, 1991, pp. 43-48.
J.H. HOGENK DE GRAAFF, *Causes remedies and research on the degradation of organic materials in relation to conservation*, in *Science, Technology and European Cultural Heritage, 13-16 giugno 1989*, Bologna, N. S. Baer, C. Sabbioni, A. I. Sors, 1991, pp. 160-167.
E. STROFER-HUA, *Classical Methods of Bleaching in the Restoration Workshop: The Role of the OH Radical*, in «Restaurator», vol. 12, n. 3, 1991, pp. 131-136.
H.D. BURGESS e A. BORONYAK-SZAPLONCZAY, *Uptake of calcium or magnesium into seven papers during aqueous immersion in calcium or magnesium solutions*, in *Third International Institute of Paper Conservation Conference*, Sheila Fairbrass, 1992, pp. 264-272.
G. CALABRÒ-F. SAVAGNONE-M. T. TANASI, *Artificial aging conditions and quality control tests for evaluating the permanence of paper*, in «Nouvelles de l'Arsag», n. 8, 1992, pp. 46-49.
J. KOLAR-G. NOVAK, *Deacidification of cellulose: calcium hydroxide, magnesium bicarbonate and non-aqueous carbonated magnesium methoxide methodes compared*, in *International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Erice 22nd - 29th April 1996*, Palermo, G.B. Palumbo Editore, 1997, pp. 881-665.
CARME SISTACH ANGUERA, *Structure of Paper Fibres in Ancient Manuscripts: Acidic Decomposition and Daecidification*, in «Restaurator», vol. 17, n. 2, 1996, pp. 117-129.
M. ANDERS-K. BREDERECK-A. HABERDITZL, *Mechanisms of paper ageing and non-aqueous paper deacidification combined with paper stregthening*, riunione dell'ICOM, Edimburgo, 1-6 settembre 1996, James and James LTD, Waterside House, London, 1996, pp. 481-487.
J. KOLAR-G. NOVAK, *Effect of Various Deacidification Solutions on the Stability of Cellulose Pulps*, in «Restaurator», n. 17, 1996, n. 1, pp. 25-31.
Invecchiamento di supporti cellulosici di dipinti su tela: similazione del fenomeno di invecchiamento, in «Kermes», n. 27, 1996, pp. 11-21.
A. RUSSO, *La cena d'Emmaus di Rembrant. Esperienze di restauro e tecniche di smacchiamento presso il Fine Arts Museum di S. Francisco*, in «CabNewsletter», n. 4, 1998, pp. 5-12.
H. BANSA, *Aqueous deacidification - with calcium or with magnesium?*, in «Restaurator», vol. 19, n. 1, 1998, pp. 1-40.
J. LIERS, *Determination of the content af alkalis and acids in paper*, in «Restaurator», vol. 20, n. 3, 1999, pp. 126-136.

La chimica nel restauro: la pergamena

Un corretto atteggiamento nei confronti della conservazione e del restauro presuppone una conoscenza il più possibile approfondita delle caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali di cui sono costituiti i documenti. Questa indagine conoscitiva è indispensabile per poter comprendere i meccanismi di degradazione, gli agenti che la influenzano e quindi per poter stabilire i più corretti metodi di intervento.

La identificazione della pergamena può essere fatta analizzando la sua superficie per mezzo di un microscopio (fig. 1) che evidenzia la distribuzione dei follicoli dei peli, nervature, eventuali cicatrici oppure osservando la sua sezione al microscopio elettronico a scansione dove è possibile evidenziale la struttura a strati (fig. 2) derivante dalla fase di essiccamento (ultima fase della lavorazione della pelle). L'asciugatura sotto tensione fa in modo che la rete fibrosa cambi il suo arrangiamento: le fibre sono forzate ad allinearsi in strati paralleli alla superficie della grana e del carniccio. Il prodotto risultante è un foglio altamente stressato che è liscio, forte, relativamente anelastico. Poiché le fibre proteiche sono arrangiate in strati, la pergamena, in sede di restauro, può essere facilmente delaminata in fogli più sottili.

Ad occhio nudo talvolta potrebbe essere difficile distinguere certi tipi di pergamene come ad esempio spaccati [1] del XIX/XX sec. da carte altamente calandrate [2] e traslucide. In questi casi è opportuno effettuare una analisi delle fibre o far ricorso a procedure microanalitiche per identificare il collagene. La presenza di questa proteina è riconosciuta con il reattivo di Ehrlich (soluzione di paradimetilamminobenzaldeide in 1-propanolo) attraverso la reazione della idrossiprolina, uno degli amminoacidi più abbondanti nel collagene, che con il reattivo di Ehrlich si colora in rosa o cremisi chiaro secondo il metodo descritto nel TAPPI Standard T 505 [3]. Questo saggio non fa però distinzione tra un materiale derivante dalla pelle e una carta pesantemente collata con gelatina.

La pergamena, come più volte è stato sottolineato, è un materiale molto complesso proprio a causa della sua elevata disomogeneità che rende una perga-

---

[1] Spaccato: pergamena derivante da una pelle che in fase di lavorazione è stata privata dello strato papillare.

[2] Calandratura: trattamento meccanico cui si sottopone la carta allo scopo di aumentare la lisciatura e il lucido.

[3] TAPPI Standard T 505 su-67. *Qualitative Identification of Glue in Paper*.

mena diversa da un'altra; nonostante molti studi siano stati effettuati, i meccanismi chimici di degradazione dei materiali derivanti dalla pelle non sono ancora completamente conosciuti anche se sono stati raggiunti molti risultati applicati alle tecniche di conservazione e restauro.

Attualmente il restauro non è più basato esclusivamente su tecniche artigianali ma trova il suo fondamento nella ricerca scientifica. Restaurare significa recuperare ai fini della conservazione i documenti deteriorati, sia migliorandone le caratteristiche meccaniche sia rallentando, quanto più possibile, i processi di degradazione chimico-fisici in atto. Il ruolo del chimico è quindi: studiare il supporto scrittorio, le mediazioni grafiche, i collanti, gli adesivi, ecc.; valutare lo stato di conservazione del documento e indicare metodologie di intervento e prodotti da impiegare. All'origine di ogni intervento esiste una ricerca di base, volta a caratterizzare i materiali, a studiarne la struttura, le reazioni di degradazione in relazione ai diversi agenti e all'invecchiamento, e una ricerca applicata sui prodotti e sulle metodologie da impiegare nella conservazione e nel restauro. A tale scopo il prodotto di impiego viene sottoposto ad una serie di indagini volte a stabilire la sua idoneità ai fini del restauro. Poiché queste consistono in prove distruttive, non si opera sul materiale da restaurare, bensìsul corrispondente materiale nuovo o su antico materiale di scarto.

Nel caso della pergamena, data la difficile reperibilità di antico materiale di scarto, si utilizzano campioni di pergamena nuova. Poiché si è accertato da indagini chimiche qualitative che la pergamena nuova spesso viene trattata, al fine di migliorarne l'aspetto esteriore, con sostanze plastiche, coloranti, ecc. tutti i campioni di prova vengono sottoposti a una servie di lavaggi con opportuni solventi [4] per eliminare l'interferenza di eventuali additivi.

Un primo tipo di indagine è ovviamente relativa alla *efficacia* della sostanza da utilizzare. Le prove variano a seconda del risultato che si vuole verificare.

Un'altra caratteristica da valutare è la *reversibilità*, cioè la possibilità di poter eliminare in qualsivoglia momento il prodotto di impiego come avviene ad esempio nel caso in cui esso venga utilizzato solamente in una fase intermedia di restauro. La reversibilità si rende inoltre necessaria per consentire eventualmente in un futuro un nuovo intervento di restauro o nel caso in cui la ricerca scientifica abbia accertato la validità di nuovi prodotti. La reversibilità viene in genere valutata attraverso misure di peso su campioni di pergamena prima del trattamento con

[4] I solventi adoperati presso il laboratorio di chimica del Centro di fotoriproduzione legatoria e restauro, ciascuno per un tempo di 2 ore, sono nell'ordine: isoforone, acetone, etere etilico, cloroformio, acqua-alcool etilico 2:3.

la sostanza in esame (P_1), dopo il trattamento (P_2) per valutarne la quantità assorbita e dopo il lavaggio con opportuni solventi (P_3). Se P_1 è uguale con buona approssimazione a P_3 si ritiene raggiunto il requisito della reversibilità. Tale controllo viene effettuato anche su campioni invecchiati artificialmente per valutare la reversibilità nel tempo. Sugli stessi campioni si confrontano ad ulteriore garanzia di reversibilità le caratteristiche meccaniche ed ottiche.

Il prodotto di impiego non deve inoltre alterare le caratteristiche ottiche della pergamena. Questo materiale presenta una opacità[5] tale da poter essere scritto recto e verso. La sua struttura disomogenea costituita da pieni (collagene ed altre sostanze) e da vuoti (aria) fa sìche il raggio di luce che incide sulla superficie della pergamena subisca una serie di riflessioni[6] e di rifrazioni[7] a causa del passaggio in mezzi a indice di rifrazione diversi (collagene-aria) senza riuscire ad attraversare totalmente ilmateriale. Se si riempiono gli spazi vuoti con sostanze a più alto indice di rifrazione[8] dell'aria, il raggio di luce incidente avrà più possibilità di attraversare il mezzo e la pergamena risulterà più trasparente: si potrebbe così correre il rischio di fare apparire la scrittura dalla parte opposta del foglio. Allo scopo di assicurare che questo non succeda si eseguono prove di opacità[9] su campioni trattati e di riferimento.

Infine un successivo tipo di indagine è la verifica della stabilità nel tempo del trattamento di restauro ed il suo effetto sulla pergamena. Questa indagine viene svolta attraverso prove di *invecchiamento accelerato* che dovrebbe simulare l'invecchiamento naturale e quindi consentire di prevedere gli effetti a lungo termine. Le prove consistono nell'esposizione dei campioni ad elevate temperature e prefissati valori di umidità relativa che consentono di aumentare la velocità di quelle reazioni di degradazione che naturalmente sarebbero lentissime. La corrispondenza tra invecchiamento naturale e accelerato in relazione ai vari materiali è da tempo argomento di ricerca.

---

[5] Opacità: è la proprietà di un materiale a non lasciarsi attraversare dalla luce.

[6] Riflessione: fenomeno ottico per cui un raggio incidente su uno specchio o una superficie levigata viene rinviato verso la sorgente.

[7] Rifrazione: deviazione dei raggi luminosi, rispetto alla direzione originaria, che si verifica quando i raggi passano da un mezzo ad un altro otticamente diverso. Il raggio originario è detto incidente, quello che si propaga nel secondo mezzo è detto rifratto.

[8] Indice di rifrazione: l'angolo di rifrazione *r* (formato dalla perpendicolare alla superficie di separazione dei due mezzi e dal raggio rifratto) è legato all'angolo di incidenza *i* (formato dalla perpendicolare e dal raggio incidente) dalla relazione $sen\ i / sen\ r = n$. Il valore di *n* è detto indice di riflazione del secondo mezzo rispetto al primo.

[9] Poiché per la pergamena non esistono prove specifiche di valutazione delle caratteristiche ottiche, si utilizzano per analogia, quelle per la carta. La misura di opacità si effettua per mezzo di un riflettometro.

Per la pergamena il problema è ancora più complesso in quanto, come già evidenziato in più occasioni, la chimica delle reazioni di degradazione non è ben conosciuta e quindi tanto meno esistono norme che fissino le condizioni alle quali condurre le proce di invecchiamento accelerato. Si sono scelte quindi condizioni che rendessero appariscenti gli effetti dell'invecchiamento conducendo le prove in cella climatica alle condizioni di 70℃ per la temperatura e 70% per l'umidità relativa per un tempo massimo di 21 gioni. Queste condizioni [10], ben lungi dall'essere considerate quelle ottimali, sono comunque abbastanza drastiche da esasperare presumibilmente gli effetti dell'invecchiamento e ciò consente di fare delle previsioni circa l'effetto a lungo termine di un trattamento di restauro.

Sui campioni invecchiati artificialmente si eseguono prove chimiche, meccaniche ed ottiche per evidenziare i processi di degradazione del materiale, processi che vengono poi confrontati con quelli avvenuti sui campioni di riferimento cioè su quelli non sottoposti a trattamento di restauro ma invecchiati alle stesse condizioni. Per quanto riguarda i metodi chimici di valutazione degli effetti dell'invecchiamento accelerato, non disponendo anche in questo caso di sistemi analitici, si è tentato di mettere a punto due metodi. Partendo dal presupposto che una tra le più importanti reazioni di degradazione a carico della pergamena è quella di idrolisi del collagene, reazione che porta alla frammentazione della catena proteica del collagene, un primo metodo è quello che utilizza la determinazione dei gruppi amminici terminali [11]. Un secondo metodo sperimentato è quello che sfrutta la determinazione dell'idrossiprolina [12] libera, la cui concentrazione è in relazione alla frammentazione delle catene proteiche. Entrambi i metodi sono carenti dal punto di vista della riproducibilità e andrabbero ulteriormente approfonditi.

Nonostante le difficoltà relative allo studio dei materiali membranacei, si può senz'altro affermare che le ricerche fino ad ora condotte hanno consentito di stabilire su basi scientifiche i prodotti ed i metodi più idonei almeno per quanto riguarda gli ordinari trattamenti di restauro.

Uno dei problemi che più frequentamente si presenta nei supporti membranacei è la rigidità e la conseguente fragilità acquisita non soltanto per effetto del

---

[10] I valori indicati sono quelli usati presso il laboratorio chimico del Centro di fotoriproduzione legatoria e restauro.

[11] In una reazione di idrolisi si genera un nuovo gruppo amminico terminale ($-NH_2$), quindi più è frammentata la catena proteica, maggiore è la quantità di gruppi amminici terminali.

[12] L'idrossiprolina è l'amminoacido più abbondante del collagene. Il metodo si basa sulla determinazione spettrofotometrica dei prodotti di ossidazione dell'idrossiprolina la cui quantità allo stato libero è presumibilmente legata alla frammentazione delle catene proteiche.

semplice invecchiamento e in conseguenza di eventi calamitosi ma anche per le non sempre idonee condizioni di conservazione. In una situazione del genere un trattamento con una sostanza ammorbidente si rende necessario. Uno studio condotto su una serie di prodotti ammorbidenti ha consentito di mettere a punto in un primo momento metodiche operative che permettessero di valutare gli effetti dei prodotti ammorbidenti sulla pergamena. Come caratteristica di controllo è stata scelta la rigidità che dipende dalla resistenza che un campione di pergamena oppone alla flessione, misurata o attraverso un rigidometro o mediante un dinamometro (al quale si applica un accessorio espressamente progettato) che ha una maggiore diffusione nei laboratori tecnologici [13]. Gli effetti di un agente ammorbidente sulla pergamena possono essere quindi misurati dalla variazione di rigidità prima e dopo il trattamento del campione. Con questo metodo è stata valutata l'efficacia di vari prodotti presunti ammorbidenti; ne è stata poi valutata la reversibilità, ne sono stati controllati gli effetti ottici sul materiale e verificata la stabilità nel tempo e gli effetti sulla pergamena attraverso prove di invecchiamento accelerato. I migliori risultati sono stati dati da un polialcool, il polietilenglicole a peso molecolare 200 (PEG 200). Questa sostanza polimerica, possedendo gruppi polari (-OH) in grado di dare legami idrogeno, ha la capacità di penetrare tra le fibre di collagene della pergamena spezzando ed impegnando alcuni legami interfibra; in tal modo le fibre si muovono più liberamente opponendo meno resistenza alle sollecitazioni esterne e la pergamena risulta quindi più morbida. Il PEG 200 offre inoltre il vantaggio di non solubilizzare buona parte degli inchiostri e dei pigmenti. Infine, un'altra peculiarità di questa sostanza deriva dal fatto che esercita una azione stabilizzante del contenuto d'acqua nella pergamena e di tutte le caratteristiche ad esso connesse, quali ad esempio le variazioni dimensionali. I dati sperimentali dimostrano infatti che una pergamena trattata con PEG 200 portata da condizioni di secco a condizioni prossime alla saturazione subisce un allungamento dell'1% circa contro il 4,5% di una pergamena di riferimento (fig. 3). Il trattamento in PEG 200 quindi, oltre ad essere indispensabile nel restauro per la sua azione ammorbidente, è consigliabile ai fini della conservazione per la sua capacità di regolare il contenuto d'acqua nella pergamena.

A conclusione non sarà inutile dare una breve descrizione di metodi messi a punto per il recupero di documenti in pergamena particolarmente danneggiati.

---

[13] G. CALABRÒ-M.T. TANASI-G. IMPAGLIAZZO, *An Evaluation Method of Softening Agents for Parchment*, in «Restaurator», VII (1986), pp. 169-180.

Un primo tipo di recupero si riferisce ad antichi codici membranacei[14], scritti recto e verso, e adesi per mezzo di gelatina su una o ambedue le facce di un supporto di cartone e il tutto utilizzato come legatura di filza[15] (fig. 4). Non potendo utilizzare un mezzo acquoso o idroalcolico a causa della presenza sulle pergamene di capoversi colorati e di miniature in esso solubili, è stato impiegato il glicole etilenico che ha permesso di effettuare agevolmente il distacco senza arrecare alcun danno alle mediazioni grafiche (fig. 5).

Questo polialcool necessario per risolvere un caso specifico, ha trovato poi vasta applicazione in numerosi interventi di recupero. È stato ad esempio impiegato nel restauro di documenti membranacei danneggiati da un incendio[16]. Le pergamene, conservate arrotolate, si presentavano contorte, annerite ed irrigidite a causa del forte calore cui erano state esposte (fig. 6). Il trattamen to in glicole etilinico ne ha consentito lo srotolamento (fig. 7) e le successive operazioni di restauro.

Il glicole etilenico è ugualmente efficace per il distacco di pagine membranacee saldate tra loro; un esempio di applicazione è il distacco delle pagine di un volume danneggiato da una alluvione e ridotto in un unico blocco compatto (fig. 8).

L'impiego del glicole etilenico offre il vantaggio di un metodo di applicazione estremamente semplice, per immersione, ed evita, non solubilizzando inchiostri e miniature, l'utilizzazione di protettivi per le fasi di distacco. È necessario però a fine operazione eliminare il glicole etilenico (ha una buona reversibilità) per mezzo di lavaggi in alcool etilico sia perché serve solo in una fase intermedia di restauro sia perché non ha buona stabilità all'invecchiamento così come risulta da prove di invecchiamento accelerato.

MARIA TERESA TANASI

---

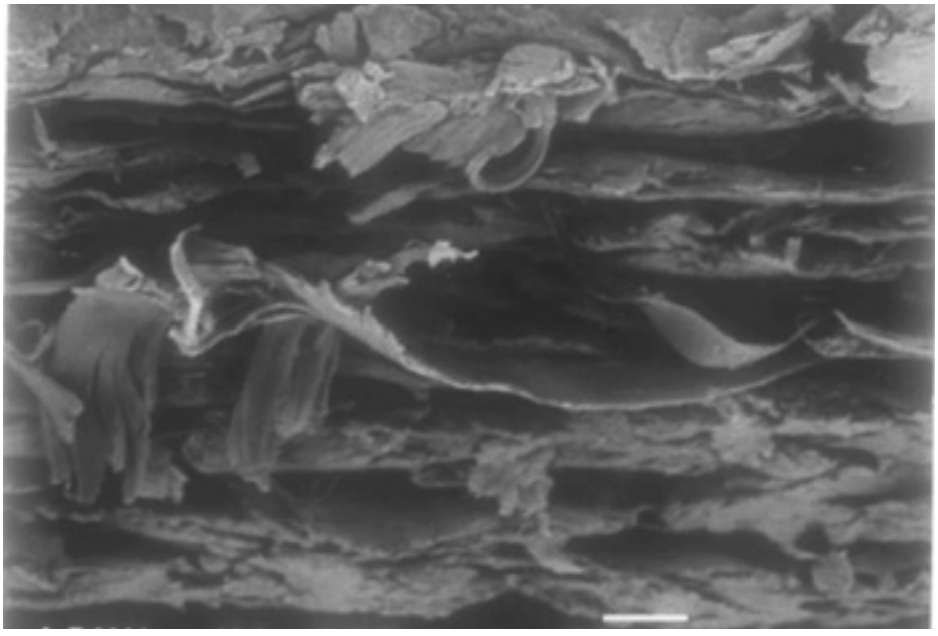
[14] M.T. TANASI-G. IMPAGLIAZZO-G. RIGHINI, *Recupero di frammenti membranacei dell'Archivio notarile di Pavia*, in «Rassegna degli Archivi di Stato», XL (1980), pp. 161-164.

[15] Filza: mazzi di documenti sciolti, legati con lo spago e condizionati con piatti di cartone.

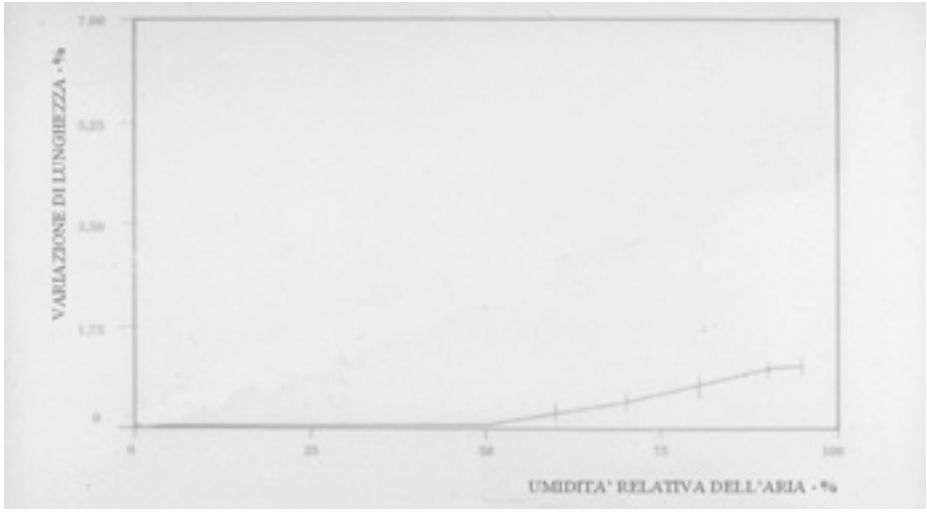
[16] M.T. TANASI-G. IMPAGLIAZZO-G. RIGHINI, *Messa a punto di una metodologia relativa al restauro di pergamene dell'Archivio comuinale di Matelica*, in «La conservazione delle carte antiche», IV (1984), nn. 7-8, pp. 20-26.



1. Superficie di una pergamena (lato *fiore*) osservata al microscopio ottico.



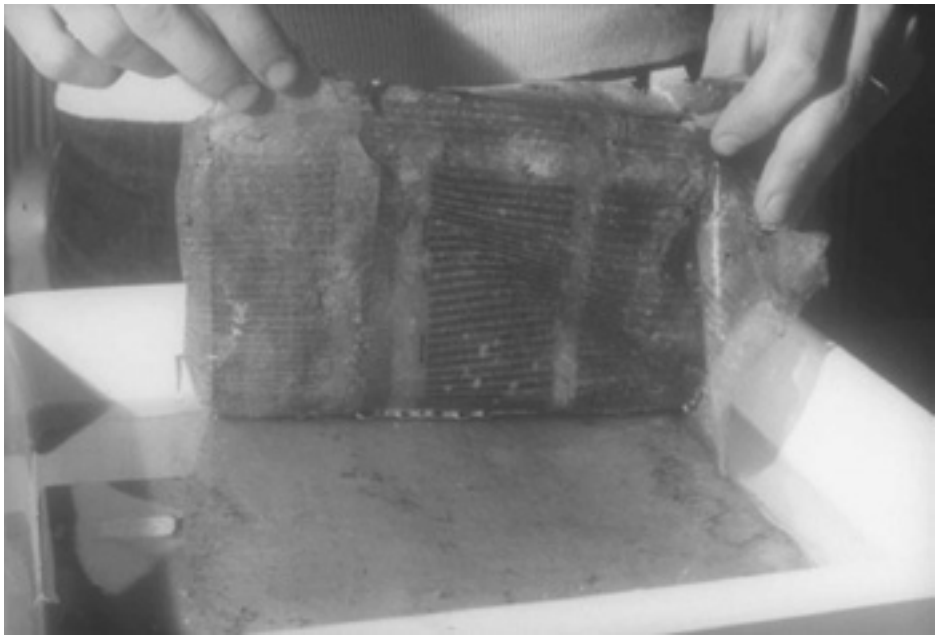
2. Sezione di una pergamena osservata al microscopio elettronico a scansione.



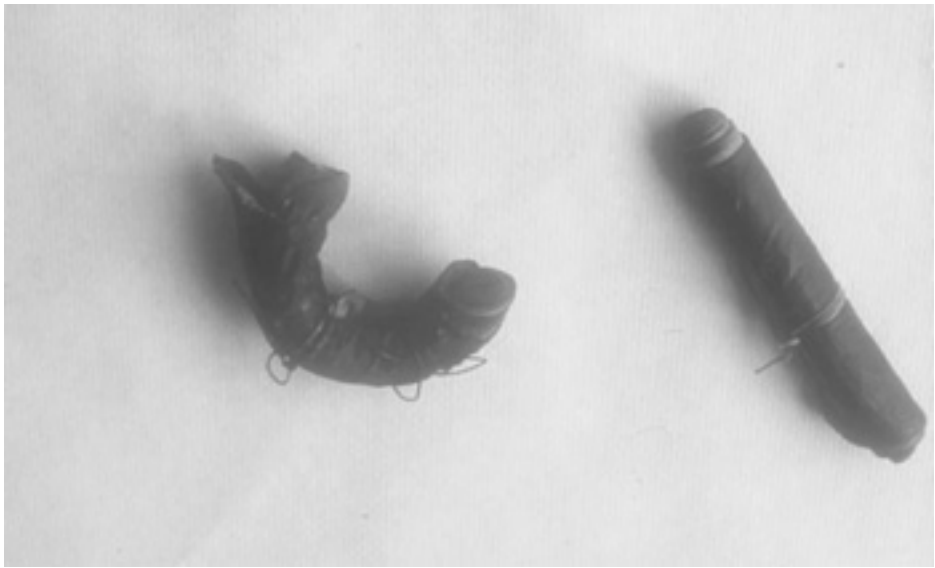
3. Variazione di lunghezza di campioni di pergamena trattati con PEG 200 con l'umidità relativa all'aria.



4. Pergamena scritta recto e verso e adesa su un supporto in cartone.



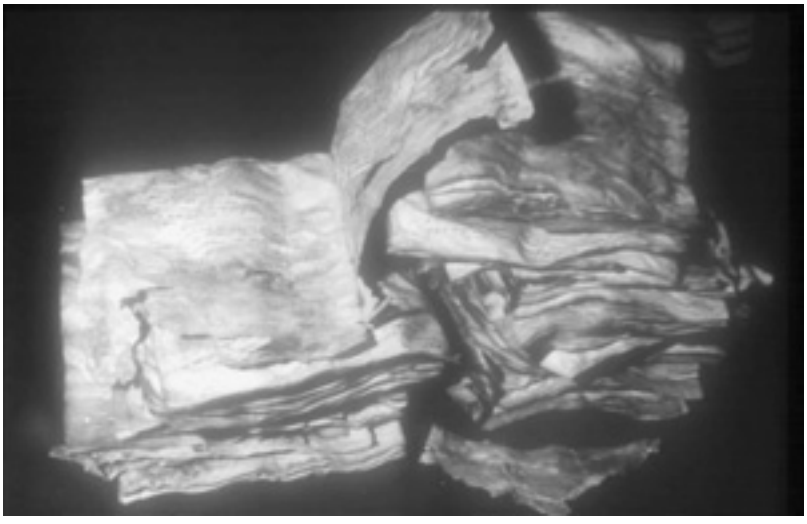
5. Distacco di una pergamena adesa su cartone a seguito del trattamento in glicole etilenico.



6. Rotoli di pergamena danneggiati dal fuoco.



7. Srotolamento di una pergamena danneggiata dal fuoco a seguito del trattamento in glicole etilenico.



8. Volume in pergamena danneggiato da una alluvione (effetto blocking).

Deacidificazione di massa

Per deacidificazione di massa si intende un metodo in grado di deacidificare le carte, divenute acide per fattori interni e/o esterni, mediante l'uso di prodotti e tecniche efficaci, tali da consentire il recupero del materiale librario e documentario in tempi brevi e con costi contenuti, evitando di dover ricorrere alle tradizionali operazioni manuali foglio per foglio con soluzioni acquose o alcoliche. Queste ultime, infatti, non possono essere applicate ad una grande massa di volumi o carte per i lunghi tempi inevitabilmente connessi con la procedura artigianale ed i costi conseguenti.

Premesso che, a parere di chi scrive, la preservazione del patrimonio archivistico può essere perseguita soltanto mettendo in opera precauzioni, tecniche e tecnologie diverse, ma integrate in una strategia complessiva che tenga anche conto della singolarità dei problemi connessi alla conservazione (natura, struttura, composizione dei materiali; tipologia e topografia della sede di archivio; condizioni climatiche e qualità dell'aria nei depositi; frequenza di consultazione ecc.) e che, pertanto, anche la "deacidificazione di massa" non può essere considerata un rimedio universale, ma più semplicemente uno degli strumenti oggi a disposizione per cercare di garantire un'aspettativa di vita utile del documento quanto più lunga possibile, si descrivono (in modo essenziale) le più note tecniche per la deacidificazione di massa e le loro varianti[1].

---

[1] Il sistema noto come DEZ, basato sull'impiego del dietilzinco in *fase gassosa* ed articolato in tre stadi (precondizionamento, trattamento e ricondizionamento) non è più attualmente in uso, essendo stato chiuso l'impianto di Houston nel 1994 ed essendo in quell'anno cessata la licenza della AKZO con il U.S. Commerce Department. Pertanto, il sistema non viene qui considerato.

Il sistema cosìdetto "Paper Splitting" presuppone la divisione in due parti del foglio di carta. Per questa sua caratteristica peculiare non sembra opportuno inserire il metodo tra gli altri descritti nel testo. Se ne fa quindi soltanto cenno in questa nota.

Si tratta dello sviluppo di un processo di meccanizzazione delle procedure di restauro di deacidificazione e consolidamento per Deutsche Bucherei (Leipzig). Il processo, originariamente, consisteva nelle seguenti operazioni: adesione di carta da filtro con una miscela di gelatina e glicerina sul recto e sul verso del foglio, ripartizione in due del foglio stesso (strappando via la carta da filtro), inserzione tra le due parti di una nuova carta sottile contenente poliestere, adesione tra le due parti (carbossimetilcellulosa, con aggiunta di carbonato di calcio come deacidificante e composti acrilici consolidanti), rimozione con enzimi degli strati di gelatina/glicerina e carta da filtro attaccata, asciugatura.

Bookkeeper

Processo di deacidificazione di massa in *fase liquida* (ossido di magnesio disperso in un fluido organico[2]). Il processo consiste in:

- pre-trattamento (vuoto, riequilibrio della pressione, immissione della sospensione di deacidificazione);
- impregnazione;
- post-trattamento (asciugatura sotto vuoto, ricondizionamento (riequilibrio dell'umidità in ambiente aperto).

I diversi sistemi (tipo I, II, III) sono chiusi con controllo meccanico del movimento degli oggetti nel ciclo di trattamento utilizzando appositi contenitori per libri o pile di carta.

La reazione di neutralizzazione può essere cosìschematizzata

ossido di magnesio + acido → sale di magnesio + acqua

L'ossido di magnesio in eccesso costituisce la riserva alcalina con funzione di protettivo.

Il processo, sviluppato negli anni '80, è stato poi ulteriormente sperimentato ed aggiornato dalla società Preservation Technologies.

Di recente la società olandese Archimascon di Rotterdam ha progettato la costruzione di un impianto in Olanda.

Il trattamento sembra esente da rilevanti effetti collaterali (non è necessario pre-essiccare il materiale, non si usano composti alcoolici), se non un leggero deposito bianco sulle carte e sulle coperte, l'incompleta impregnazione di carte pesantemente trattate, leggera "appiccicosità" di legature sintetiche.

Valutazioni positive sulle potenzialità del processo sono state date da studi condotti in Belgio, da altri commissionati da Library of Congress (U.S.A.) e dalla Koninklijke Bibliotheek (Olanda). Il sistema Bookkeeper è stato utilizzato da diverse biblioteche negli U.S.A.

Il sistema, ancora in uso, non necessita di pre-trattamento per rimuovere l'ac-

[2] Il processo ha subito nel tempo evoluzioni, soprattutto dal punto di vista della meccanizzazione e dell'applicazione su larga scala, in particolare per il trattamento dei giornali. Nel 1996 era stata quasi completata l'installazione del sistema nell'edificio del Deutsche Bucherei, era avviata la realizzazione di un altro in Ludwigsburg e predisposto un progetto dalla Garchinger Speicherbibliothek (Germania).

qua dalla carta e dai libri, riducendo così il rischio di danneggiare ulteriormente le carte già fragili.

Nella documentazione di presentazione del sistema pubblicata e diffusa dalla società Preservation Technologies, il sistema attualmente impiegato risulta libero da acqua, solventi e residui chimici potenzialmente in grado di danneggiare inchiostri [3], adesivi, carte e legature; inoltre, non richiede l'eliminazione di odori residui dal trattamento, né il condizionamento del materiale trattato per restituire ad esso il normale contenuto d'acqua. I materiali fotografici e le materie plastiche, sempre secondo la stessa fonte, non vengono danneggiati.

Durante la recente conferenza "Mass deacidification in practice – European conference (Buckeburg, Germany-18-19 October 2000)" si è fatto riferimento ad un impianto operativo in Olanda dal 1998 ed ad un piano per la politica di conservazione del Rijksarcief (Den Hague) che dovrebbe, entro l'anno 2000, prendere decisioni sui programmi futuri rispetto alla deacidificazione di massa. Dall'esperienza della Koninklijke Bibliotheek (Den Hague), istituzione che ha partecipato agli studi sull'efficacia e gli effetti collaterali del sistema Bookkeeper, risulta che i libri da deacidificare devono essere selezionati sulla base delle proprietà della carta e che, pur risultando il metodo soddisfacente, persistono dubbi in relazione allo stress fisico a cui è sottoposto il materiale ed ai possibili effetti a lungo termine direttamente connessi al processo.

Libertec

La società Libertec Bibliothekendienst GmbH di Nurberg (Germania) ha apportato la seguente modifica al processo Bookkeeper: la polvere di ossido di magnesio è trasportata sulla carta da un flusso di aria (anziché da un fluido organico) che tiene aperto il libro. In un secondo stadio una corrente d'aria con elevato contenuto di umidità facilita l'assorbimento dell'ossido nella carta stessa.

La procedura è stata oggetto di valutazione anche da parte della Bavarian State Library. Da questa indagine, condotta sia sul metodo Libertec sia su quello Battelle, risulta un bilancio positivo costi-benefici di entrambi i sistemi e quindi la loro utilità pratica per prolungare effetivamente il tempo di vita dei libri, ad eccezione di quelli fragili.

---

[3] In alcuni casi certe sostanze possono cambiare colore a causa della variazione di pH.

Battelle

Processo di deacidificazione di massa in *fase liquida*. Consiste in 4 fasi: essiccamento con calore e sotto vuoto per diminuire il contenuto d'acqua nella carta, impregnazione con la soluzione di deacidificazione (etossido di titanio e magnesio in solvente [4]), secondo essiccamento per rimuovere la soluzione di deacidificazione in eccesso, ricondizionamento per restituire alla carta il normale contenuto d'acqua.

La reazione di neutralizzazione può essere cosìschematizzata

etossido di magnesio + acqua → idrossido di magnesio + alcool etilico

etossido di titanio + acqua → idrossido di titanio + alcool etilico

All'aria, l'idrossido di magnesio si trasforma in carbonato, l'idrossido di titanio in biossido. Il carbonato in eccesso costituisce la riserva alcalina con funzione protettiva.

Il trattamento ha effetto deacidificante e consolidante.

Il processo, derivato dal sistema Wei T'o più avanti descritto, ha subito nel tempo diverse modifiche (ottimizzazione della fase di pre-essiccamento [5] e di impregnazione [6] della carta).

Alcune ricerche scientifiche condotte sul sistema Battelle (CNC National Preservation Office of the Netherlands, TNO Center for Paper & Board Research in Delft, Koninklijke Bibliotetheek in The Hague) prima che venissero apportate modifiche importanti ne hanno evidenziato aspetti positivi ed inconvenienti:

- aspetti positivi: effettivo incremento della stabilità della carta (libri e documenti), capacità di protezione contro gli effetti di inquinanti chimici acidi presenti nell'aria.
- inconvenienti: diminuzione delle proprietà di resistenza della carta come effetto diretto del trattamento, decolorazione, depositi bianchi, "sanguinamento" di inchiostri e colori, odore e cambiamenti di sensazioni al tatto, distribuzione non uniforme della sostanza attiva, "compattamento" delle carte.

---

[4] Esadimetildisilossano, composto organico del silicio, incolore, infiammabile. Gli oli di silicone sono volatili.

[5] Il sistema di essiccamento con microonde è stato sostituito con un altro convenzionale (pressione ridotta e calore, temperatura non superiore a 50℃).

[6] Diminuizione della tensione superficiale della soluzione di deacidificazione.

Successive esperienze con il trattamento modificato sono state avviate nel 1996 da biblioteche ed archivi della Germania sono risultate incoraggianti. Il sistema Battelle è stato sperimentato anche in Svizzera dalla Landesbibibliothek e dal Bundesarchiv in cooperazione con la Wimmis Pulverfabrik, concludendo che, complessivamente, il sistema è migliore di quelli rispettivamente noti come DEZ e FMC (vedi più avanti).

Il Zentrum Fur Bucherhaltung (ZFB) di Leipzig, fondato come società indipendente al di fuori del Deutsche Bucherei Leipzig (oggi Deutche Bibliothek) offre un servizio di deacidificazione di massa con il sistema Battelle: il trattamento dura due-tre giorni, il condizionamento finale circe tre settimane in ambiente ventilato per rimuovere l'alcool formatosi nelle reazioni dei prodotti chimici impegati per il trattamento stesso. Le legature in pelle vengono ingrassate dopo il trattamento. Dal processo vengono escluse le pergamene e le fotografie.

In Svizzera l'impianto di deacidificazione della carta è diventato operativo nel marzo 2000; esso appartiene alla Confederazione Svizzera, ma è gestito dalla società privata Nitrochemie Wimmis AG (capacità di trattamento circa 40 tonnellate di materiale l'anno). L'impianto, tale da permettere una certa variabilità dei parametri di trattamento, sembra promettente per poter trattare anche materiali archivistici e librari vulnerabili.

Wei T'o

Processo di deacidificazione di massa in *fase liquida*. Consiste in 4 stadi:

- pre-selezione per escludere i libri che (per la presenza di alcuni tipi di inchiostri, adesivi e legature sintetiche) potrebbero essere danneggiati dal solvente;
- pre- essiccamento (vuoto e riscaldamento) per ridurre il contenuto d'acqua dal 6% al 0,5%;
- impregnazione sotto pressione con la soluzione di deacidificazione (poi lasciata drenare e riciclata) e successivo essiccamento sotto vuoto;
- condizionamento a pressione atmosferica.

La soluzione di deacidificazione contiene metossimetilcarbonato di magnesio (MMMC).

MMMC reagisce con l'acqua:

MMMC + acqua → carbonato di magnesio + alcool metilico

MMMC + acqua → idrossido di magnesio + alcool metilico + anidride carbonica

Carbonato di magnesio + idrossido di magnesio + acqua → miscela di carbonato di magnesio, idrossido di magnesio ed acqua

I composti di magnesio neutralizzano gli acidi e costituiscono la riserva alcalina.

Nel 1982 il sistema era operativo in Canada presso i National Archives e la National Library a Ottawa. Il processo ha presentato limiti dovuti al contenuto di alcool metilico nella soluzione di deacidificazione e dell'uso del freon-12; una nuova formula è stata impiegata a partire dal 1995 sostituendo i CFCs [7] con i HCFCs [8].

Il sistema è stato oggetto di indagini scientifiche anche da parte del Institute for Paper Science and Technology (Atlanta), del Canadian Conservation Institute e di altri ricercatori in Belgio. Gli studi hanno evidenziato alcuni limiti del processo (dissoluzione di alcuni inchiostri ed adesivi, danneggiamento di alcune legature in pelle, odore, residui ecc.).

Una variante del sistema (French Wei T'o System in Sablé) è stata sperimentata in Francia (Bibliothéque Nationale de France), dove sono state anche portate avanti ricerche pilota da parte del CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) con il supporto della ANVAR (Agence Nationale pour la Valorisation de la Recherche).

Nel '96 il maggior problema per il proseguimento dell'attività degli impianti presso i National Archives (U.S.A) era, collegato all'applicazione dei regolamenti previsti per l'ambiente nell'anno 2000.

Buckeburg

Processo di deacidificazione e consolidamento di massa per interventi su larga scala, sviluppato in Germania specificatamente per gli archivi moderni. Il processo nasce, in modo esplicito, per trattare le carte moderne affette problemi di acidità, il cui numero è andato rapidamente aumentando a partire dalla seconda metà del secolo scorso. Infatti, anche se la "carta permanente" conforme alla norma ISO 9706 è oggi, in Germania, effettivamente disponibile sul mercato e può essere impiegata per i nuovi documenti, tale disponibilità, ritenuta confortante per il futuro, non elimina certamente il problema del recupero delle carte acide presenti negli archivi moderni. Queste, infatti, per il loro

[7] Clorofluorocarburi
[8] Idroclorofluorocarburi

numero e quindi per la massa, non possono essere realisticamente trattate in modo tradizionale (a mano e foglio per foglio).

Il processo Buckeburg, sviluppato con il supporto della Wolkswagenfoundation e del Federal Ministry of Research, consiste in tre stadi: fissaggio di inchiostri e colori, deacidificazione acquosa (bicarbonato di magnesio) e consolidamento (metilcellulosa).

Il processo è operativo all'archivio di Bucheburg dalla fine del 1995, in pratica soltanto per documenti successivi al 1850, in fogli sciolti. Nel 1997 la Hans Neschen AG ha fatto propria la procedura e la ha ulteriormente sviluppata, progettando inoltre una nuova macchina per gli Archivi Federali in Berlino. La procedura di conservazione Buckeburg è stata ufficialmente registrata come uno dei "Projects around the World" della EXPO 2000 (Hannover, 1 giugno-31 ottobre 2000).

Il nuovo sistema consiste in due "bagni", invece dei tre necessari in precedenza, avendo combinato in un unico stadio la deacidificazione ed il consolidamento. I vantaggi sono:

- migliore ri-collatura del foglio;
- maggior efficienza del trattamento nel suo insieme;
- prospettiva di sviluppo di macchine portabili ad un solo "bagno" ("Mini Archivecenter"), adatte al trattamento in sede di quei documenti che, per la loro importanza, non possono essere portati fuori dell'archivio per l'intervento di recupero.

Vienna

Processo di consolidamento e deacidificazione di giornali rilegati. Il processo consiste in 4 fasi

- eliminazione delle legature (successivo raccoglimento in blocchi e collocazione sotto vuoto);
- trattamento sotto vuoto (soluzione acquosa di metilcellulosa/polivinilacetato, idrossido di calcio e o carbonato di magnesio);
- rapido raffreddamento a –40℃ e freeze-drying;
- ri-condizionamento a condizioni normali e legatura.

Il processo, sviluppato dalla Austrian Nationalbibliothek di Vienna, nel 1996 era in grado di trattare oltre 40 volumi di giornali in 10 giorni. La Neschen AG è coinvolta nell'ulteriore sviluppo del sistema per integrarlo nel processo Buckeburg.

FMC

Processo di deacidificazione di massa in fase liquida. Consiste in 3 fasi:

- pre-essiccamento (particolare processo dielettrico) per rimuovere il contenuto d'acqua della carta fino al 2%;
- impregnazione con una soluzione di MG-3 [9] (carbonato di magnesio dibutossitrietilene glicolato) in un solvente organico [10];
- post-trattamento per il drenaggio [11] della soluzione e la rimozione del solvente dalla carta (processo dielettrico).

MG-3 con l'acqua presente ancora nella carta da luogo alla reazione

$$MG\text{-}3 + acqua \rightarrow BTG + carbonato\ di\ magnesio$$

MG-3 può direttamente neutralizzare l'acido nella carta (si formano sali di magnesio, biossido di carbonio e BTG).

BTG [12] e MG-3 sono assorbiti dalla carta e legati con le catene di cellulosa, rafforzando cosìla carta stessa.

MG-3 in eccesso ed il carbonato di magnesio costituiscono la riserva alcalina a protezione dall'insorgere di acidità futura.

Il trattamento di deacidificazione ha anche potere consolidante.

Il processo, sviluppato dalla Lithium Corporation of America in North Carolina, ha subito modifiche ed evoluzioni nel tempo da parte della FMC ed è stato oggetto di numerosi studi e ricerche da parte dell' Institute of Paper Science and Technology in Atlanta su incarico della Library of Congress (U.S.A.), della Landesbibliothek e del Bundesarchiv in Svizzera, del Canadian Conservation Institute.

Il processo modificato con l'impiego di MG-3 in eptano (invece che in freon) è apparso efficace per:

- capacità di neutralizzazione e penetrazione;
- omogeneità;
- capacità di stabilizzazione della carta;

È risultato, però, tale da:

- incrementare il potere absorbente delle carte trattate;
- provocare sensibili variazioni di colore;

---

[9] MG-3 è stato successivamente sostituito con MBG (butilglicolato di magnesio)
[10] Inizialmente è stato usato il freon, poi sostituito con eptano.
[11] La soluzione viene riciclata.
[12] Butossitriglicolato.

- danneggiare i sigilli in cera, pastelli, nuove pergamene, materiali in polistirene.

Per quanto riguarda il processo modificato impiegando MBG in eptano, sono emerse evidenze di danni ed inconvenienti provocati da:

- pre- e post-essiccamento;
- impregnazione disomogenea;
- distribuzione non uniforme della riserva alcalina;
- prolungato rilascio del solvente;
- decolorazione.

Un impianto pilota ha operato in North Caroline dal 1990. Nel 1996, però, non si avevano notizie di sviluppi commerciali del processo.

Non risulta che alcun riferimento alla commercializzazione del sistema sia stato fatto di recente, almeno fino alla Conferenza europea sulla deacidificazione di massa (Buckeburg, 2000) già citata.

Dei processi descritti, quelli più diffusi ed attualmente in uso (Bookkeeper, Libertec, Battelle, Buckeburg) [13] sono oggetto di pareri non sempre concordi. Certamente, come risulta da quanto esposto, presso altri Paesi europei istituti bibliotecari ed archivistici sono stati e sono tuttora coinvolti in progetti anche esecutivi di deacidificazione di massa. In genere, sembra che la deacidificazione di massa, pur con i limiti imposti dalla necessità di una attenta selezione del materiale e da possibili effetti collaterali, possa essere considerato un mezzo, tra gli altri, realistico per limitare il rischio di degradazione di una grande massa di materiale (soprattutto archivi moderni) provocata dall'acidità. Questa opinione diffusa, che media tra il considerare la deacidificazione di massa come il rimedio di tutti i mali e il rifiuto totale del processo per gli effetti collaterali che si possono manifestare (secondo alcuni anche a breve termine), da validità all'opportunità sia di effettuare ulteriori indagini per sperimentare ancora i sistemi oggi disponibili (con l'obiettivo di limitarne ulteriormente gli effetti collaterali e confrontarne i costi ed i benefici), sia di finalizzare la ricerca tecnologica e scientifica a metodi di massa alternativi a quelli attuali.

LUCIANO RESIDORI

[13] Non risulta che alla conferenza siano stati trattati in modo specifico gli altri sistemi descritti in questa relazione.

BIBLIOGRAFIA

P. WATERS, *Archival Methods of Treatment for Library Documents,* in *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*, WILLIAMS J.C. Editor, Advances in Chemistry Series 193, Am.Chem.Soc., Washington, 1981, pp. 13-23.
D.D. ROBERSON, *Permanence/Durability and Preservation Research at the Barrow Laboratory*, *Ibid.*, pp. 45-55.
N. S. HON DAVID, *Yellowing of Modern Papers*, *Ibid.*, pp. 119-141.
G.B. KELLY-J.C. WILLIAMS: *Inhibition of Light Sesitivity of Papers Treated with Diethyl Zinc, Ibid*, pp. 109-117.
Methods for Enhancing Ultraviolet and Radiation Grafting of Monomers to Cellulose and Derivatives to Improve Properties of Value to Conservation, Ibid, pp. 223-240.
The Effect of Magnesium Bicarbonate Solutions on Various Papers, *Ibid*, pp. 87-107.
D.W. GRATTAN-M. BILZ, *The Thermal Aging of Parylene and the Effect of Antioxidant*, in «Studies in Conservation», 36, 1, 1991, pp. 44-52.
B.J. HUMPHREY, *The Application of Parylene Conformal Coating Technology to Archival and Artifact Conservation*, in «Studies in Conservation», 29, 3, 1984, pp. 117-123.
R.S. WEDINGER, *The FMC Mass Preservation System,* in «Restaurator», 12, 1, 1991, pp. 1-17.
R.D. SMITH, *Deacidifying Library Collections: Myths and Realities*, in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 69-93.
M. SCOTT, *Mass Deacidification at the National Library of Canada,* in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 94-99.
P.G. SPARKS, *Mass Deacidification at the Library of Congress,* in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 106-110.
O. WÄCHTER , *Paper Strengthening - Mass Conservation of Unbound and Bound Newspapers,* in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 111-123.
D. W. G. CLEMENTS, *Emerging Technologies - Paper Strengthening*, in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 124-128.
W. WÄCHTER , *Mechanizing Restoration Work*, in «Restaurator», 8, 2/3, 1987, pp. 129 - 132.
A. LIENARDY, *A Bibliographical Survey of Mass Deacidification Methods*, in «Restaurator», 12, 2, 1991, pp. 75-103.
A.E. MCGEE, *Evaluating and Comparing Mass Deacidification Benefits: Enhanced and Extended Useful Life,* in «Restaurator», 12, 2, 1991, pp. 104-109.
R.D. SMITH, *Reversibility: a Questionable Philosophy,* in «Restaurator», 9, 4, 1988, pp. 199-207.
B.J. HUMPHREY, *Parylene Gas Phase Consolidation: an Overview*, in *Paper Preservation: Current Issues and Recent Developments*, P. LUNER Edit., TAPPI Press, Atlanta, 1990, pp. 133-36.
B.J. HUMPHREY, *Vapor Phase Consolidation of Books with the Parylene Polymers*, in «Journal of the Amer. Inst. for Conservation», 25, 1, 1986, pp. 15-29.

A.D. BAYNES-COPE, *Thoughts on Ethics in Archival Conservation*, in «Restaurator», 9, 3, 1988, pp. 136-146.
J.C. THOMPSON, *Mass Deacidification: Thoughts on the Cunha Report*, in «Restaurator», 8, 3, 1988, pp. 147-162.
A. CALMES-R. SCHOFER - R. EBERHARDT KEITH, *Theory and Practice of Paper Preservation for Archives*, in «Restaurator», 9, 2, 1988, pp. 96-111.
K. BREDERECK-A. HABERDITZL-A. BLÜHER , *Paper Deacidification in Large Workshops: Effectiveness and Practicability*, in «Restaurator», 11, 3, 1990, pp. 165-178.
Changes in Paper Surface Morphology Caused by Resizing Treatments, in «Restaurator», 11, 4, 1990, pp. 219-235.
V. DANIELS, *Discoloration of Paper Induced by Pigments Containing Zinc*, in «Restaurator» 11, 4, 1990, pp. 236-243.
D. MIHRAM, *Paper Deacidification: a Bibliographic Survey -Part I*, in «Restaurator», 7, 2, 1986, pp. 81-98.
D. MIHRAM, *Paper Deacidification: a Bibliographic Survey Part II*, in «Restaurator», 7, 3, 1986, pp. 99-118.
N.S. BAER-S.M. BERMAN, *An Evaluation of the Statistical Significance of Hudson's Acidity Data for 17th and 18th Century Books in Two Libraries*, in «Restaurator», 7, 3, 1986, pp. 119-124.
L.R. GREEN-M. LEESE, *Nonaqueous Deacidification of Paper with Methyl Magnesium Carbonate*, in «Restaurator», 12, 3, 1991, pp. 147-162.
H.J.M. MIJLAND-F.F.M. ECTOR-K. VAN DER HOEVEN, *The Eindhoven Variant: a Method to Survey the Deterioration of Archival Collection*, in «Restaurator», 12, 3, 1991, pp. 163 - 182.
M. HEY, *The Washing and Aqueous Deacidification of Paper*, in «The Paper Conservator», vol. 4, 1979, pp. 66-80.
M.L. BURSTALL-C.E. BUTLER-C.C. MOLLETT, *Improving the Properies of Paper by Graft Copolymerisation*, in «The Paper Conservator», vol. 10, 1986, pp. 95-100.
R.D. SMITH, *Non-aqueous Deacidification: its Philosophies, Origin, Development and Status*, in «The Paper Conservator», vol. 12, 1988, pp. 31-34.
G. MORROW, *Mass Deacidification: Operational Experience at the National Archives and the National Library of Canada*, in «The Paper Conservator», vol. 12, 1988, pp. 40-46.
P. RAVINES-A. FAURIE, *Impregnation/Absorption Behaviour of Methylcellulose on two Modern Papers*, ICOM, Interim Meeting of Committee for Conservation, Working Group "Graphic Documents" - London, Victoria and Albert Museum, 1992.
J. STROUD, *Use of Diethyl Zinc for Mass Deacidification... a Research Proposal, ICOM,* Interim Meeting of Committee for Conservation, Working Group "Graphic Documents", London, Victoria and Albert Museum, 1992.
J. BYRNE-J. WEINER, *Permanence*, Bibliographic Series n°213 of the Institute of Paper Chemistry (oggi Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia).
G.M. CUNHA, *Mass Deacidification for Libraries:1989 update*, Library Technology reports vol 25, n°1, 1989, pp. 5-81.

R.S. WEDINGER, *The FMC Mass Preservation System: Enhancement and Extention of Useful Life*, in «Restaurator», vol. 14, n°2, 1993, pp. 102-122.
H.E. PORCK, *Mass Deacidification – An update of possibilities and limitations*, ECPA, September 1996.
Mass deacidification in practice – European conference (Buckeburg, Germany-18-19 October 2000), pre-prints.

Derattizzazione e disinfestazione da volatili

Lotta ai roditori presenti nei depositi d'archivio

Prevenzione. – Aspetto preminente nella lotta ai roditori infestanti nei locali di deposito degli archivi è la prevenzione. Fondamentale è adottare tutte quelle norme comprese nel *"Rat Proofing"*, relative alla realizzazione o modificazione degli elementi costruttivi dei locali di deposito, atte a rendere gli ambienti stessi difficilmente colonizzabili dai topi e dai ratti. In alcuni paesi europei il *"Rat Proofing"* è obbligatorio, in particolare, nella costruzione di nuovi edifici. Tali norme possono essere in ogni modo applicate in edifici già esistenti e, in tutti i casi, il costo degli interventi da attuare è ampiamente giustificato, considerando:

1. i pericoli sanitari e i danni che possono derivare dalla presenza dei roditori;
2. i costi, le difficoltà ed i rischi che comporta la derattizzazione;
3. la probabilità di reinfestazione dei locali prima derattizzati.

Per rendere le costruzioni a prova di ratto occorre:

- impiegare porte a chiusura ermetica mediante dispositivo di ritorno a molla;
- ridurre fino ad un massimo di 5 mm lo spazio tra porta e soglia (lo scheletro dei roditori, in particolare quello dei *Mus musculus*, é molto flessibile);
- usare porte realizzate in materiale resistente ai rosicchiamenti;
- controllare l'impianto elettrico e le strutture portacavi e, in particolar modo, le scatole di derivazione che dovrebbero essere di metallo o, in ogni caso, protette da reti metalliche a maglia molto fine;
- controllare gli impianti di condizionamento o d'areazione e applicare reti metalliche resistenti e a maglia fine (massimo 5 mm) alle bocchette d'uscita dell'aria trattata;
- ispezionare i controsoffitti, le intercapedini ed altri punti ove i roditori possono nascondersi, nidificare o realizzare la propria tana;
- chiudere tutte le aperture, seppur piccole, presenti nei pavimenti, nei soffitti e nelle pareti;
- rimuovere tutto il materiale accatastato da tempo e mai spostato che può divenire un ottimo nascondiglio per i roditori;
- allontanare e smaltire gli eventuali rifiuti organici di vario tipo;
- rimuovere ogni possibile fonte di cibo;

- sensibilizzare tutto il personale, particolarmente quello frequentante i locali di deposito, affinché siano segnalati immediatamente eventuali avvistamenti di topi o ratti; di escrementi, di rosicchiamenti o quant'altro possa indurre a pensare alla presenza di roditori nell'archivio.

Monitoraggio. – Mettendo in evidenza ulteriormente l'importanza della prevenzione come primo e fondamentale mezzo di lotta indiretta per prevenire ed impedire l'insediamento di ratti e topi nell'archivio, è comunque realistico tener conto dell'attuale situazione di diversi depositi. Vecchie costruzioni, edifici fatiscenti e numerose situazioni contingenti sono spesso un'evidente realtà in cui è difficile intervenire in tempi brevi o in modo totale.

In tutti questi casi, il primo e principale passo da fare, è quello di riscontrare in tempo la presenza dei roditori infestanti per limitare l'entità dei danni ed il rischio di malattie.

A tal fine sono opportuni controlli periodici dei locali di deposito, onde rilevare le tracce di varia natura che ratti e topi lasciano negli ambienti da essi frequentati. Ciò per conoscere quali sono le specie presenti, l'entità dell'infestazione e le aree interessate e quindi per prendere i provvedimenti idonei alla risoluzione di quella specifica infestazione.

Le tracce rilevabili più evidenti sono: escrementi, piste di sporco, impronte, rosicchiature, nidi e tane. Le prime indicazioni che possono rivelare le specie presenti, e i luoghi da esse frequentati, sono la forma degli escrementi, la loro dimensione, il numero, la disposizione ed il loro grado di freschezza. Quelli di *Rattus norvegicus* sono di circa 18 mm di lunghezza, hanno estremità arrotondate e forma incuneata; quelli di *Rattus rattus* hanno una lunghezza di 12 mm con estremità appuntite e forma diritta. Gli escrementi di *Mus musculus* sono molto più piccoli (circa 2 mm) con le estremità affusolate. I ratti e i topi di solito si spostano per pochi metri ed usano spesso i medesimi percorsi, camminando addossati alle pareti dei locali e delle scaffalature. Con il tempo tali piste finiscono per essere marcate da uno strato di sporcizia scura ed untuosa lasciata dal corpo dei roditori: l'altezza di questa patina dà un'idea della taglia dell'animale.

Le impronte lasciate dai roditori, sia dalle zampe sia della coda, possono rilevarsi con facilità nel caso di passaggio su superfici polverose. Quando le impronte delle zampe sono fresche e chiare, si possono riconoscere le quattro dita dell'arto anteriore e le cinque di quello posteriore. La loro dimensione e la loro frequenza danno informazioni sia sulla specie dei roditori presenti che sulla densità degli stessi. In taluni casi può essere utile allo scopo lo spargimento, lungo il perimetro del deposito, di polvere di talco o gesso.

Per quanto riguarda le rosicchiature, esse sono maggiori se prodotte dagli incisivi dei ratti, minori se prodotte da quelli dei topi e, in ogni modo, il loro riconoscimento è facilitato dalla presenza e dall'identificazione degli abbondanti escrementi che si trovano nei punti di rosura. Per ciò che riguarda l'identificazione mediante il ritrovamento dei nidi e delle tane, il *R.. norvegicus* nidifica all'interno di tane costruite solitamente al di fuori dell'edificio ed articolate in gallerie ipogee o sotto materiale di rifiuto accumulato. I nidi del *M. musculus* possono essere scoperti soprattutto quando si muovono imballaggi, faldoni o volumi da tempo accatastati. Il *R. rattus* generalmente non nidifica e spesso usa rifugi già esistenti fra le strutture di legno e quelle in muratura.

Al fine di verificare la presenza di un'infestazione di ratti e topi, oltre a quanto in precedenza detto, sono di valido aiuto sia le trappole meccaniche sia quelle collate. Ambedue, catturando l'esemplare, permettono di determinare immediatamente i roditori infestanti.

L'uso di esche non avvelenate, può rappresentare una buona metodologia per quantificare la popolazione di ratti o topi in un determinato ambiente.

In questi ultimi anni sono stati fatti numerosi tentativi per applicare l'elettronica nello studio e nella valutazione dell'entità delle specie murine. Sono in commercio mangiatoie, caricate con esche inattivate, cioè non trattate con sostanze rodenticide, dotate di un sistema elettronico in grado di registrare e conteggiare la presenza di roditori. Il ratto o il topo, entrando nella mangiatoia, fa scattare il sistema che registra la sua presenza su un display. Questo tipo di attrezzatura non può ancora sostituire completamente l'osservazione di un tecnico esperto nel settore ma permette in ogni modo di valutare, approssimativamente, il gradi di infestazione, ovvero l'efficacia di un trattamento di derattizzazione.

Recenti sperimentazioni hanno riguardato l'uso dell'informatica nel monitoraggio dei roditori. In particolare è stato realizzato un apparecchio in grado di rilevare e registrare la presenza dei ratti o dei topi infestanti, più dettagliatamente, di fornire indicazioni sul peso e sulle dimensioni di ogni singolo esemplare. In questo modo il monitoraggio non è legato all'abilità e alla precisione del tecnico ma fornisce dati oggettivi su cui lavorare. L'altra possibilità di gestire questi dati tramite P.C., è il passo successivo che pone questi studi all'avanguardia soprattutto per ciò che riguarda la pianificazione scientifica degli interventi di derattizzazione.

Derattizzazione. – Prima di parlare della lotta chimica, che si avvale di sostanze capaci di uccidere i topi, vanno citate le trappole, la lotta biologica e la lotta fisica.

Le trappole costituiscono ancora oggi un valido mezzo di derattizzazione, il loro uso può essere consigliabile per ambienti limitati e poco infestati. La lotta biologica mediante l'introduzione di malattie o nemici naturali dei topi è difficile da realizzare ed in ogni modo di parziale efficacia; nel caso dei depositi d'archivio non è attualmente applicabile.

La lotta fisica si attua attraverso l'emissione di ultrasuoni, microonde, vibrazioni a bassa frequenza od onde magnetiche; tutte le relative apparecchiature tendono a disturbare i roditori con lo scopo di dissuaderli dal frequentare i locali in cui sono state installate.

In particolare si stanno diffondendo i sistemi capaci di emettere ultrasuoni. Escludendo a priori alcuni "apparecchi giocattolo", esistono centraline cui sono collegati emettitori periferici di ultrasuoni per coprire le aree interessate. Gli ultrasuoni infastidiscono i ratti ed i topi che però col tempo possono abituarsi a questo "rumore di fondo", è necessario quindi variare il segnale di tanto in tanto. È consigliato, inoltre, il loro uso nelle ore notturne, evitando la presenza umana in concomitanza, infatti l'effetto che possono produrre sull'organismo umano non è stato ancora valutato completamente.

Un altro sistema che è commercializzato, si avvale di apparecchiature in grado di emettere vibrazioni a bassa frequenza (30-130 Hertz). I roditori evitano un suolo che vibra e che, fra l'altro, può indurli ad un comportamento tipico degli stati di stress, per cui tendono ad allontanarsi dalla zona in cui percepiscono le vibrazioni. Il sistema è composto da una centralina e da terminali, questi hanno una staffa metallica per collegamenti ai muri o una "puntazza" per collegamenti ai pavimenti o al terreno.

I prodotti chimici per eseguire la lotta diretta (derattizzazione) possono essere gassosi, solidi e liquidi. Le sostanze chimiche allo stato gassoso sono utilizzate in spazi chiusi e in concentrazioni tali da uccidere i roditori presenti. Sono molto tossici per l'uomo e per gli animali e si usano in locali sigillabili, quali magazzini, silos, vagoni ferroviari, stive delle navi, ecc. I gas utilizzati (anidride solforosa, acido cianidrico, cloropicrina, bromuro di metile) vanno usati da personale specializzato e patentato, va messo in evidenza che attualmente si tende a limitare, se non vietare il loro uso.

I prodotti chimici allo stato solido o liquido agiscono per ingestione, mediante esche avvelenate o polveri velenose depositate nei punti di passaggio dei roditori.

Le sostanze rodenticide possono avere un'azione rapida o lenta. I veleni ad azione rapida o acuta (Tab. 1) sono quelli che provocano la morte immediata dei ratti e dei topi, spesso anche dopo l'ingestione di una singola dose. Possono essere utili quando si vuole ridurre velocemente una popolazione

murina, ma non possono essere usati più volte nel medesimo ambiente per evitare la diffidenza dei roditori nei confronti dell'esca. Questo comportamento si può manifestare, per esempio, quando un animale che ha assunto una dose non letale di veleno, comincia a stare male ed associa il suo malessere al cibo mangiato.

Risultati migliori si possono ottenere distribuendo preliminarmente esche non velenose (*pre-baiting*), in modo da favorirne l'accettazione e, poi, esche trattate con il rodenticida prescelto.

Tra i veleni ad azione lenta i più utilizzati sono gli anticoagulanti (Tab. 2-5). La loro azione si manifesta attraverso l'inibizione dell'enzima protrombina e di altri co-fattori, in modo da alterare il meccanismo della coagulazione del sangue. I sintomi dell'avvelenamento sono ritardati, per cui i ratti non associano la morte di loro simili con l'assunzione dell'esca e quindi non provano diffidenza verso di essa. In letteratura sono però riportati diversi casi di ratti divenuti resistenti ad alcuni anticoagulanti, particolarmente ai primi derivati dall'idrossicumarina.

Attualmente sono usati i cosiddetti anticoagulanti di II generazione, in quanto sono efficaci anche sui roditori resistenti agli anticoagulanti di I generazione. Altro anticoagulante di recente costituzione è il "Difethialone", composto derivato dall'idrossi-4-benzo tiopiramone; anch'esso è efficace là dove gli altri anticoagulanti hanno causato fenomeni di resistenza. Inoltre il Difethialone è contenuto nell'esca in misura di 0,025g/Kg, dose bassa, in grado di garantire in ogni modo la necessaria efficacia e di ridurre notevolmente il rischio d'intossicazione da parte dell'uomo e di altri animali.

Conclusioni. – La derattizzazione dei depositi d'archivio necessita di impegno economico ed organizzativo; particolare attenzione deve essere posta nella scelta e nel controllo del metodo utilizzato, allo scopo di evitare qualsiasi rischio di intossicazione da parte del personale e degli studiosi.

È sempre importante richiedere alla ditte disinfestanti il monitoraggio finale per escludere la presenza di altri ratti o topi.

Va ulteriormente messa in evidenza l'importanza della prevenzione particolarmente all'applicazione di tutte quelle norme, prima descritte, atte a rendere i locali di deposito difficilmente colonizzabili da questi roditori; infatti, effettuando la sola derattizzazione, dopo sei mesi è probabile che si ritorni allo stesso numero di ratti iniziali. Non ultima va ricordata l'importanza dell'uso di guanti da parte del personale che lavora nei depositi d'archivio, per prevenire malattie, anche gravi, che possono essere trasmesse dai roditori infestanti.

Lotta ai volatili negli Archivi

Metodi. – I metodi di lotta si possono dividere in due tipi:
1. riduzione della densità della popolazione ornitica;
2. impedimento dell'accesso degli uccelli all'interno dei depositi.

Il primo è di competenza dei Comuni nei quali si verificano queste problematiche, attraverso gli uffici di Igiene e Sanità. Per attuarlo, esistono vari modi; il più diffuso è basato sulla somministrazione, nei mangimi, di prodotti chemiosterilizzanti o riduttori della fertilità che interferiscono con il processo riproduttivo di questi animali, ne compromettono la capacità di procreazione e quindi permettono la riduzione della popolazione, con il passare del tempo. Il limite di tale tecnica è che determina risultati apprezzabili in tempi molto lunghi e non sempre facilmente praticabile negli ambienti aperti urbani. Un altro metodo si basa sulla utilizzazione di reti per la cattura, con successiva soppressione degli individui catturati o la somministrazione di esche avvelenate. Questi metodi sono, però, ostacolati dalle associazioni protezionistiche.

Impedire l'accesso dei volatili all'interno degli edifici è compito, invece, del personale posto a tutela del materiale documentario. È indispensabile risanare i locali che presentano aperture con l'esterno e rendere inadatti i siti di sosta o di nidificazione con sistemi meccanici o elettrostatici. Tra i sistemi meccanici si possono citare cavi sottili o punte di acciaio; tra gli elettrostatici gli impianti basati su conduttori elettrici che distribuiscono impulsi di pura tensione elettrostatica su tutte le parti da proteggere, senza erogazione di corrente elettrica, non letali per la popolazione ornitica. Le paste repellenti utilizzate in alcuni casi sulle superfici per dissuadere i volatili a sostare, possono danneggiare a loro volta poiché, dopo aver perso la loro coesione, colano e imbrattano gli edifici o i luoghi in cui i volatili si posano successivamente.

Quando i locali di deposito sono liberati dalla presenza dei volatili, si deve considerare la necessità di interventi di bonifica, in base al livello di infestazione e ai danni provocati. Si dovrà, infatti, valutare se disinfestare i locali da ectoparassiti di piccioni (zecche) con prodotti chimici a base di "deltametrina", in assenza di documenti, o procedere alla disinfezione con gas tossici del materiale documentario che presenta residui organici.

GIOVANNI MARINUCCI

BIBLIOGRAFIA

Valutazione della presenza di ratti resistenti al Warfarin nella città di Reggio Calabria, in «Annali Istituto Superiore di Sanità», vol. 16, n. 2, 1980.

P. ALESSANDRONI, *Rodenticidi: modalità d'azione e metodi di utilizzazione*, in *Convegno Istituto Superiore di Sanità - Aspetti tecnici, organizzativi ed ambientali della lotta antimurina*, 1996, (Rapporti ISTISAN 96/11).

M. CARUSO-A. PULVIRENTI, *I roditori e la derattizzazione in ambiente ospedaliero: problematiche di intervento,* in «Disinfestazione», n. 5 e n. 6, 1996.

G. DASSI, *Mezzi fisici per la lotta ai topi e ai ratti: ultrasuoni, campi magnetici, basse frequenze*, in «Disinfestazione», n. 1, 1988, pp. 31-32.

G. MAGAUDDA, *Il biodeterioramento dei beni culturali*, Roma, Borgia Editore, 1994, pp. 91-101.

F. PASQUALUCCI-D. URBANI-F. VERSÈ, *Un nuovo sistema elettronico per lo studio e la valutazione dell'entità delle infestazioni murine*, in «Disinfestazione», n. 4, 1990, pp. 46-49.

F. PASQUALUCCI, *Altri metodi di controllo fisici e/o meccanici*, in *Convegno Istituto superiore di Sanità…* citato.

A. SCIROCCHI, *Il controllo della fauna ornitica sinantropica*, in «Igiene e Ambiente», anno 3, n. 2, 1994.

P.G. TURILLAZZI, *Ecologia ed etologia di ratti e topi*, in *Convegno Istituto superiore di Sanità…* citato.

Tabella 1. Principali caratteristiche dei più comuni rodenticidi ad azione acuta

Rodenticidi	Specie sensibile	Dose letale (mg/kg)	% p.a. nelle esche	Solubile in	Tipo di esca	Efficacia Accettabilità Riaccettabilità	Rischio d'impiego
Norbormide	Rn Rr	9-12 Rn 52 Rr	1	olio	fresca secca	scarsa scarsa scarsa	scarso
Scilla rossa	Rn	500[1]	10	olio acqua	fresca secca acqua	media media scarsa	scarso
Antu	Rn	8	1,5	-	fresca secca	buona buona scarsa	medio
Calciferolo	Rn Mm	40 Rn[2] 15,7 Mm	0,1	olio	fresca secca	buona buona buona	medio
Fosfuro di zinco	Rn Rr Mm	40	1	olio	fresca secca	buona buona buona	medio
Vacor (Pyrinuron. RH-787, DLP-787)	Rn Mm	5-12	0,5-2	-	fresca secca	buona media media	medio
Arsenico	Rn Rr	1003	3	acqua	fresca secca acqua	media media media	alto
Crimidina (Castrix)	Rn Mm	1-5	0,25-1	olio	fresca secca	buona scarsa -	estremo
Fluoroacetato di Na (1080)	Rn Rr Mm	5 Rn 2 Rr 10 Mm	0,223 (3,75 g/l)	acqua	fresca acqua	buona buona buona	estremo
Fluoroacetamide (1081)	Rn Rr Mm	15 ratti 51 Mm	2	acqua	fresca acqua	buona buona buona	estremo
Fosforo giallo	Rn Rr	1,7	0,05	olio	secca	buona buona buona	alto
Solfato di Tallio	Rn		0,5-2	acqua	fresca secca acqua	buona buona buona	estremo
Stricnina (alcaloide solfato)	Mm	6-8	0,6-0,8	-	secca	media media scarsa	estremo

Tabella 1. (Segue) Principali caratteristiche dei più comuni rodenticidi ad azione acuta

Rodenticidi	Odore	Sapore	Deteriorabilità chimica nelle esche	Tipo di azione tossica (causa di morte)	Effetto sull'uomo e sugli animali domestici	Antidoti[5]
Norbormide		nessuno		vasocostrittore	-	
Scilla rossa	leggero	forte	media	paralisi cardiaca	-	ha di per se un effetto emetico
Antu	nessuno	medio	scarsa	edema polmonare	-	nessuno
Calciferolo		leggero	veloce	alterato metabolismo	avvelenamento secondario	cortisone calcitonina
Fosfuro di zinco	forte	forte	veloce	paralisi cardiaca, danni epatici e gastrointestinali	-	solfato di rame purgante
Vacor (Pyrinuron. RH-787, DLP-787)	nessuno	nessuno	nulla		avvelenamento secondario	nicotinamide
Arsenico	nessuno	medio	nulla	blocco renale e danni al SNC	avvelenamento secondario	latte di magnesia, latte e acqua, ossido di ferro
Crimidina (Castrix)				convulsioni	avvelenamento secondario	vitamina B6
Fluoroacetato di Calcio (1080)	nessuno	leggero	scarsa	paralisi cardiaca e del SNC	avvelenamento secondario	nessuno
Fluoroacetamide (1081)	nessuno	leggero	scarsa	paralisi cardiaca e del SNC	avvelenamento secondario[4]	nessuno
Fosforo giallo	forte	forte	veloce	paralisi cardiaca, danni epatici e gastrointestinali		solfato di rame, purgante
Solfato di Tallio	nessuno	nessuno	nulla		avvelenamento secondario[4]	nessuno
Stricnina (alcaloide solfato)	nessuno	forte	scarsa	iperstimolazione e paralisi del SNC Asfissia	avvelenamento secondario	barbiturici, droghe tanniche, lavanda gastrica

[1] Livello minimo. Alcuni tipi più tossici di Scilla danno risultati migliori.
[2] Se somministrato in cronico: 11,5 mg/Kg/die per R. norvegicus e 8 mg/Kg/die per M. musculus
[3] Assorbimento correlato alla dimensione delle particelle. Quelle di 6-9m di diametro sono le più tossiche
[4] Può essere assorbito attraverso ferite o rotture della pelle. È pericoloso inalarne la polvere
[5] Come primo soccorso va somministrato un emetico con la massima tempestività

Tabella 2. Alcune caratteristiche dei rodenticidi anticoagulanti di "1ª generazione"

Rodenticidi	Percentuale nelle esche	Grado di efficacia e accettabilità	Rg+	Odore	Sapore
CUMATERALYL (Racumin)	0,03 -0,05 Rn - Rr 0,05 Mn	È accettato meglio del Warfarin da Rn. È più tossico del Warfarin su Mm Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
FUMARIN (Cumafuryl)	0,025 Rn - Rr 0,025-0,05 Mm	È efficace e palatabile quanto il Warfarin Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
WARFARIN	0,005-0,0025 Rn-Rr 0,025-0,05 Mm	È stato il 1o anticoagulante ad essere impiegato come rodenticida Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
CHLOROPHACINONE (Rozol)	0,005 Rn-Rr 0,01 Mm	È più tossico del Warfarin su Rr e Mm Polvere tracciante allo 0,2% per Rn Mm Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
DIPHACINONE	0,005-0,01 Rn 0,0125-Rr 0,0125-0,25 Mm	È molto più tossico del Warfarin per ratti e topi. ma anche per cani e gatti. Contro Rn è il più efficace della 1a generazione Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
ISOVALERYL - INDANDIONE (PMP)	0,055 Rn-Rr	Nelle esche da problemi di palatabilità, meglio sottoforma di polvere Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero
PIVAL (Pindone)	0,025 Rn-Rr 0,025Mm	È efficace quanto il Warfarin su Rr e Mm, meno su Rn. È meno accettato da Mm di Warfarin, Diphacinone e Chlorophacinone Accettabilità buona	Si	Nessuno	Leggero

Rn = *Rattus norvegicus;* Rr = *Rattus rattus;* Mm = *Mus musculus*
* RG = Resistenza Genetica

Tabella 3. Altre caratteristiche comuni ai rodenticidi anticoagulanti di "1ª generazione"

Deteriorabilità chimica nelle esche:
– assente

Solubilità:
– in olio, ma i sali di sodio sono solubili anche in acqua

Tipo di esca:
– formulabili in esche fresche, secche ed in acqua

Azione tossica (modalità con cui causano la morte):
– inibiscono la coagulazione del sangue interferendo con la produzione di protrombina, provocando emorragie interne

Effetti sull'uomo e sugli altri animali:
– avvelenamento secondario: possibile
– assorbimento cutaneo: assente
– pericolosità d'impiego: bassa

Antidoto:
– Vitamina K1. Nei casi più gravi trasfusione di sangue, anche totale

Tabella 4. Alcune caratteristiche dei rodenticidi anticoagulanti di "2ª generazione"

Rodenticidi	Percentuale nelle esche	Grado di efficacia e accettabilitÀ	Rg^+	Odore	Sapore
DIFENACOUM	0,005 Rn-Rr 0,01 Mm	È efficace contro Rn e Mm1 resistenti al Warfarin o altri anticoagulanti di 1a generazione, Altamente tossico anche per Rr Accettabilità buona	in Rr, Rn e Mm	Nessuno	Leggero
BRODIFACOUM[2]	0,005 Rr-Rn-Mm	È più tossico del Difenacoum e più pericoloso per gli altri animali. È efficace contro Rr, Rn e Mm[3] resistenti al Warfarin. È l'anticoagulante più efficace verso Rn. Accettabilità buona	in Rn e Mm	Nessuno	Leggero
BROMADIO-LONE	0,005 Rr-Rn-Mm	È altamente tossico per ratti e topi. È estremamente efficace contro Rn, e anche verso ratti resistenti al Warfarin e al Difenacoum. Accettabilità buona	in Rn e Mm	Nessuno	Leggero
FLOCOUMAFEN	0,005 Rr-Rn-Mm	È il secondo anticoagulante più tossico verso Rn. Efficace contro Rn e Mm resistenti al Warfarin. Accettabilità buona		Nessuno	Leggero

Rn=*Rattus norvegicus*; Rr=*Rattus rattus*; Mm=*Mus musculus*
* RG = Resistenza genetica
[1] Somministrare per almeno 21 giorni
[2] Anche a piccole dosi è altamente tossico, più della maggior parte dei rodenticidi ad azione acuta. È stato suggerito. È stato suggerito di impiegarlo anche come rodenticida a "dose singola" adottando le stesse modalità di somministrazione di questi.
Utilizzato con le modalità di un anticoagulante assicura un completo controllo.
[3] In questo caso per *Mus musculus* è meglio somministrare a concentrazione dello 0,01%.

Tabella 5. Altre caratteristiche comuni ai rodenticidi anticoagulanti di "2ª generazione"

Deteriorabilità chimica nelle esche:
– assente

Solubilità:
– in olio

Tipo di esca:
– formulabili in esche fresche e secche

Azione tossica (modalità con cui causano la morte):
– inibiscono la coagulazione del sangue interferendo con la produzione di protrombina, provocando emorragie interne.

Effetti sull'uomo e sugli altri animali:
– avvelenamento secondario: possibile
– assorbimento cutaneo: assente
– pericolosità d'impiego: bassa

Antidoto:
– Vitamina K1. Nei casi più gravi trasfusione di sangue, anche totale

Per il Flocoumafen è raccomandato l'impiego dello 0,005% di principio attivo in esche di cereali inclusi in paraffina

[Le tabelle sono tratte da P. ALESSANDRONI, *Rodenticidi: Modalità d'azione e metodi di utilizzazione,* in *Convegno Istituto Superiore di Sanità - Aspetti tecnici, organizzativi ed ambientali della lotta antimurina,* 1996 (Rapporti ISTISAN 96/11)].

La disinfezione e la disinfestazione dei supporti archivistici

Introduzione

Le varie misure preventive adottate per la conservazione dei beni archivistici, se correttamente applicate, possono efficacemente contrastare l'insorgere di processi di infezione e di infestazione.

Nel momento in cui ciò si verifica, occorre dare una valutazione obiettiva dei danni effettuando analisi microbiologiche ed entomologiche ed attuando, se necessario, un programma di disinfezione, disinfestazione o derattizzazione unito ad un processo di risanamento ambientale del luogo di conservazione.

Per comprendere meglio il corretto uso di sostanze e metodi, è importante conoscere il significato di alcune definizioni, divenute ormai di uso comune in questo campo:

- *disinfezione*: azione che mira a distruggere germi patogeni
- *disinfestazione:* azione diretta a distruggere, con insetticidi, o ad allontanare, con insettifughi, insetti od altri organismi superiori;
- *derattizzazione*: azione distruttiva nei confronti di organismi superiori (ratti);
- *sterilizzazione:* azione che mira a distruggere ogni forma di microrganismo, sia patogeno sia saprofita, sia vivente che sotto forma di spora.

I microrganismi dannosi alla carta e alla pergamena sono specie saprofite che, generalmente, non hanno azione patogena per l'uomo in quanto costituiscono parte integrante dell'ambiente umano; l'aria non è sterile e, quindi, dopo aver sottoposto il materiale a un trattamento di disinfezione, questo potrà di nuovo entrare in contatto con gli agenti biologici contenuti nell'aria stessa.

Sulla carta e sulla pergamena si possono depositare una grande quantità e varietà di microrganismi. Le spore fungine, ad esempio, trasportate dall'aria insieme con la polvere, si trovano in uno stadio di vita latente e si depositano sui supporti; nel momento in cui si creano condizioni ambientali e termoigrometriche favorevoli alla loro attivazione, le spore sono in grado di svilupparsi utilizzando come fonte nutrizionale i supporti su cui sono depositati.

Diversi studi hanno messo in evidenza che le condizioni migliori per la crescita delle varie specie di batteri e microfunghi dipendono dalla quantità di acqua disponibile e sono espresse quantitativamente dal valore a_w (water acti-

vity), che indica il valore dell'attività dell'acqua nei materiali necessaria alla cellula per attivarsi e per crescere.

Il valore di a_w è 1 per l'acqua pura e diminuisce con i soluti. I valori compresi tra 0,6 e 0,99 sono quelli in cui si sviluppano i microrganismi; i valori più alti sono necessari ai batteri, mentre per i microfunghi, senz'altro più adattabili a condizioni sfavorevoli, sono sufficienti valori più bassi.

L'umidità atmosferica si misura come umidità relativa; si esprime in percentuale calcolando per una data temperatura il rapporto tra la quantità di acqua presente e quella necessaria a provocare il fenomeno della condensazione. La tabella seguente, indica la corrispondenza tra i valori dell'umidità della carta, quelli della temperatura e quelli dell'umidità relativa misurati in ambiente.

Umidità relativa	**Contenuto percentuale medio di acqua a temperature diverse**	
	T= 20°C	**T= 30°C**
100%	16,13	18,97
91-92%	12,46	18,20
85%	10,48	10,11
75%	8,63	8,92
63%	7,90	7,86

Tabella 1: Relazione tra umidità relativa e contenuto % medio di acqua a due diversi valori di temperatura nella carta whatman costituita di cellulosa pura, in F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti* (modificata).

Non tutte le specie hanno bisogno delle stesse condizioni di attivazione, quindi non tutti i microrganismi presenti sui supporti sono in grado di svilupparsi e provocare danni.

L'analisi colturale non è sufficiente da sola a stabilire la necessità di un intervento di disinfezione; è importante anche osservare microscopicamente un campione su cui si sono notate delle alterazioni: un nastro adesivo trasparente passato precedentemente sul supporto può dare delle importanti indicazioni analitiche. Infatti sulla superficie di questo rimangono incollati micelio e corpi fruttiferi dei microfunghi inglobati nella polvere; con l'ausilio invece di microscopi portatili, si può osservare direttamente sui supporti deteriorati l'intreccio delle ife con le fibre cartacee.

Per misurare infine la vitalità delle spore presenti, si può utilizzare il meto-

do della bioluminescenza in grado di dosare la quantità di ATP[1] contenuta nel materiale biologico. Questa ulteriore analisi può fornire, in caso di attacchi evidenti, informazioni sull'attività metabolica delle specie eventualmente presenti.

Anche gli insetti, in condizioni termoigrometriche favorevoli (T= 22-24°C U.R.= 70-80%) producono alterazioni ai supporti; nel caso di infestazioni estese, essi sono in grado di distruggere in breve tempo ingenti quantità di materiale. Anche in questo caso, una prevenzione mirata riesce spesso a circoscrivere l'infestazione prima che il danno si riveli troppo vasto.

Per quanto riguarda i roditori, i danni da essi provocati non sono legati all'appetibilità dei supporti, ma ad un uso di questi per fini diversi come, ad esempio, la costruzione di nidi. Un cenno particolare va fatto su volatili (principalmente colombi) ospiti occasionali di archivi che possono entrare, nidificare e produrre guano all'interno dei locali di conservazione. La lotta si effettua con una accorta prevenzione che consiste nell'eliminazione degli accessi verso l'interno e con il posizionamento di dissuasori all'esterno, sui cornicioni.

La necessità del trattamento

Alla luce di quanto detto, i trattamenti di disinfezione e disinfestazione debbono essere riservati ai casi in cui la prevenzione non ha dato i risultati sperati, oppure, quando si verificano eventi eccezionali che rendono necessari interventi drastici.

Un intervento di disinfezione non è consigliabile, se non addirittura inutile, qualora il materiale trattato venga poi ricollocato nello stesso ambiente, senza che i necessari interventi di risanamento vengano attuati.

Una volta accertata la necessità di intervenire, bisogna scegliere il metodo e il prodotto da usare.

La scelta deve essere fatta oculatamente considerando che metodi e prodotti disinfettanti o disinfestanti capaci di agire in maniera ottimale, non esistono.

---

[1] L'Adenosintrifosfato o ATP è una molecola biologica ad alta energia, alla base delle relazioni energetiche in tutte le cellule. La sua quantità aumenta nelle fasi di forte attività cellulare, come quella della germinazione della spora o dello sviluppo miceliale. Il suo dosaggio è possibile sperimentalmente tramite l'applicazione in vitro del fenomeno della bioluminescenza, che avviene in natura in molti organismi tra cui le lucciole. L'analisi biochimica è possibile tramite uno strumento che quantifica le emissioni di luce prodotte nella reazione in una grandezza specifica detta RLU. Più alti saranno i valori misurati nell'unità di tempo, maggiore sarà l'attività vitale del campione in esame.

Un prodotto deve avere caratteristiche tali che, pur risolvendo il problema delle infezioni e delle infestazioni, non danneggi il materiale e permetta la consultazione della documentazione da parte degli studiosi. Un metodo deve essere versatile e di larga applicabilità per coprire le varie esigenze degli ambienti e dei materiali (vedi Tabella 2).

Le sostanze usate non dovrebbero avere effetto tossico sull'uomo né a breve né a lungo termine, né come residuo e neanche come prodotto di reazione. Non esiste però una sostanza in grado di interferire con il metabolismo di un microrganismo o di una specie superiore senza che questa abbia effetto anche sull'uomo. La scelta di un trattamento presuppone perciò una valutazione di vari fattori che vanno dal livello di tossicità per l'uomo, alla reattività con i materiali, attraverso una corretta metodologia d'impiego.

La carta, la pergamena, le mediazioni grafiche, il materiale fotosensibile e ogni altro supporto reagiscono diversamente con i vari tipi di sostanze.

Essenziale per la scelta del metodo e della sostanza è la capacità di penetrazione, considerando che in campo archivistico, ma anche in molti altri settori della conservazione, si debbono trattare materiali di un certo spessore, come i volumi o i fogli sciolti chiusi in contenitori.

Che un prodotto mostri un'efficacia duratura è senz'altro positivo, ma è un requisito che interessa soprattutto un trattamento attuato a scopo preventivo. Infatti, l'intervento curativo ha lo scopo di distruggere agenti biologici presenti al momento e non quello di impedire ulteriori attacchi.

Metodi e prodotti, infine, devono avere un basso impatto ambientale e devono essere usati nel pieno rispetto delle normative vigenti.

elementi da valutare nella scelta di metodi e prodotti		
Bassa reattività con i materiali	**Metodo o prodotto**	Effetto tossico sull'uomo
Ampio spettro d'azione		Efficacia sulle forme quiescenti
Elevata capacità di penetrazione		Persistenza d'azione

Tabella 2: Considerazioni di base per la scelta del metodo di disinfezione

Metodi di disinfezione e di disinfestazione

La disinfezione e la disinfestazione si attuano con:
- l'utilizzo di mezzi fisici;
- l'impiego di prodotti chimici;

Metodi fisici. – Sono metodi basati sull'uso di apparecchiature che, emettendo diversi tipi di radiazioni, possono influire moltissimo sulla natura (struttura, composizione) dei supporti. La tabella 3 riporta lo schema dello spettro elettromagnetico che è composto di vari tipi di radiazioni. Le radiazioni che di seguito saranno esaminate appartengono a regioni dello spettro molto diverse e sono classificate in base alla frequenza e alla lunghezza d'onda.

Radiazione	**Lunghezza d'onda** λ	**Energia** cal/mole
Raggi λ	10^{-9} cm o 10^{-1} Å	10^{10}
Cobalto 60	10^{-8}cm o 10 Å	10^{9}
Raggi X	10^{-7} cm 1Å	10^{8}
Raggi ultravioletti UV	10^{-5}-10^{-4}cm o 10^{3}-10^{4} Å	10^{5}
Visibile	**10^{-4}cm o 10^{4} Å**	**10^{4}**
Raggi infrarossi IR	10^{-3}cm o 10^{5} Å	10^{3}
Microonde	10^{-1} cm o 10^{7} Å	10

Tabella 3: Relazione tra lunghezza d'onda ed energia emessa dalle principali onde elettromagnetiche sperimentate nei supporti archivistici nell'ambito dei trattamenti di disinfezione e disinfestazione.

Raggi gamma. – I raggi gamma sono radiazioni ionizzanti perché hanno energia sufficiente per espellere elettroni dalle molecole ionizzandole. Essi hanno una frequenza più elevata e una maggiore attività biocida rispetto alle radiazioni ultraviolette; sono radiazioni ad alta energia emesse dagli isotopi radioattivi come il Cobalto 60, usati come sorgenti di radiazioni. I raggi gamma sono capaci di una grande penetrazione nella materia e sono letali per ogni forma di vita, compresi i microrganismi. Il trattamento consiste nella disinfezione di

materiali organici come carta pergamena e legno, e si effettua in apposite camere dove sono collocate le sorgenti irradianti.

Quando attraversano le cellule, queste radiazioni creano idrogeno libero e particolari molecole che a loro volta possono provocare differenti tipi di danni all'interno della cellula. I danni si perpetuano anche a carico di molti materiali organici. Per quanto riguarda la cellulosa, costituente del supporto cartaceo, i raggi β e γ, penetranti ed efficaci provocano in caso di trattamenti ripetuti una parziale rottura di questa molecola; il danno consiste quindi nell'aumento della fragilità della carta con minore resistenza alle sollecitazioni meccaniche e un'accelerazione dell'invecchiamento. L'applicazione, seppure scarsa, per la poca praticità d'uso, è comunque finalizzata sia alla disinfezione che alla disinfestazione con differenti dosaggi. Il trattamento dà migliori risultati se il supporto è debolmente riscaldato.

Raggi ultravioletti. – La regione ultravioletta dello spettro elettromagnetico comprende tutte le radiazioni da 150 a 3900 Å. Le lunghezze d'onda intorno a 2650 Å hanno la massima efficacia battericida.

La luce solare è costituita per la maggior parte da raggi ultravioletti per lo più assorbiti, prima di arrivare sulla superficie terrestre, dalle nubi e dalla barriera naturale di ozono [2] che circonda la terra. La parte che arriva sulla superficie terrestre è un intervallo compreso tra la lunghezza d'onda di 2800 e 3900 Å ma non ha un'azione patogena verso le specie viventi poiché è costituita prevalentemente dalla frazione UVA. Le lampade germicide utilizzate per diversi scopi emettono un'alta concentrazione di UVB (2600 - 2700 Å). Tali lampade sono ampiamente utilizzate per ridurre la popolazione microbica, per esempio nelle sale operatorie degli ospedali, nei locali asettici di riempimento delle industrie farmaceutiche e nelle industrie lattiero-casearie per il trattamento delle superfici contaminate e nei laboratori microbiologici, a corredo delle cappe di lavoro a flusso laminare.

La radiazione UV, comprendendo le due diverse frazioni, ha però scarsissimo potere di penetrazione nella materia in quanto la sua azione si esplica solo nel volume di aria circostante la fonte di emissione, per cui occorrerebbe sterilizzare i documenti foglio per foglio. Perciò solo gli organismi che si trovano in superficie possono essere distrutti dalla radiazione ultravioletta.

---

[2] Si deve purtroppo puntualizzare che lo spessore della fascia di ozono che circonda la terra si è notevolmente assottigliato in più punti negli ultimi anni, consentendo il passaggio di maggiori quantità di raggi ultravioletti nocivi.

Come per altri sistemi di disinfezione, l'efficacia dipende dalle condizioni termoigrometriche. L'attività biocida dei raggi ultravioletti è maggiore a bassi valori di U.R. (< 50-60%). La vulnerabilità dei microrganismi varia durante le fasi di crescita.

La radiazione ultravioletta è assorbita da molti costituenti cellulari, ma in prevalenza dagli acidi nucleici, responsabili della trasmissione dei caratteri ereditari, dove arreca il massimo danno generando mutazioni.

L'azione di queste radiazioni non si limita ad un danno biologico: indagini di laboratorio hanno evidenziato ad esempio danni alla cellulosa e nella struttura dei pigmenti utilizzati nelle miniature.

Raggi X. – Sono letali ai microrganismi e alle forme superiori di vita. A differenza degli UV, essi hanno però una notevole energia e sono molto penetranti; sono particolarmente usati nella sperimentazione per produrre mutanti microbici. Non sono però di impiego pratico per distruggere le popolazioni microbiche perché:

1. sono molto costosi da produrre in gran quantità;
2. sono difficili da utilizzare con efficienza perché le radiazioni sono emesse dalla loro sorgente in tutte le direzioni;
3. il loro impiego è limitato a trattamenti sperimentali.

Gli ultrasuoni. – Gli ultrasuoni sono onde sonore ad alta frequenza non percepite dall'uomo ma solo da alcune specie animali fra cui anche alcuni mammiferi. Il loro uso è limitato all'impiego per la pulitura di legno bagnato, come insettifugo e come mezzo di lotta passiva ai roditori. L'utilizzazione però non ha dato finora risultati promettenti.

Il congelamento. – Tale procedimento non si può considerare un metodo fisico di disinfezione, ma solo una fase che può precedere un trattamento di disinfezione con altri sistemi; consiste nel rapido congelamento di materiale colpito da un evento eccezionale come un'alluvione. Tale metodologia impedisce la solubilizzazione degli inchiostri, la saldatura delle carte patinate, la proliferazione dei microrganismi e consente di effettuare le successive fasi di disinfezione anche a notevole distanza di tempo; può presentare l'inconveniente della formazione di "gore" che sono tracce provocate dall'acqua. (I microrganismi hanno maggiore possibilità di svilupparsi quando gli oggetti si bagnano o si inumidiscono considerevolmente per cause od eventi eccezionali). Ad esempio, se in caso di allagamenti si disponesse di adeguati congelatori ove riporre il materiale bagnato e si potesse procedere al momento opportuno ad un len-

to decongelamento in frigorifero, la maggior parte delle forme vegetative e una gran parte dei conidi[3] probabilmente morirebbe (i conidi se idratati, sono estremamente vulnerabili durante il congelamento).

La refrigerazione a 4°C di materiali bagnati è inoltre raccomandata per prendere tempo prima di qualsiasi trattamento di disinfezione; infatti, anche il solo abbassamento della temperatura rallenta l'attività metabolica e può prevenire la germinazione addizionale di conidi, mantenendo però un'alta umidità nei materiali. È da evitare il congelamento di vecchie fotografie e negativi sia in bianco e nero che a colori. Le stampe fotografiche contemporanee e i negativi danneggiati e compattati possono essere separati solo dopo immersione in acqua fredda.

Temperature vicine ai 36°C non solo asciugano il materiale inizialmente, ma possono rallentare il grado di crescita riducendo la germinazione dei conidi e uccidendo molti di quelli già in fase germinativa.

Alla luce di queste considerazioni, è preferibile però, in caso di materiali danneggiati da eventi eccezionali, ricorrere immediatamente all'asciugatura piuttosto che ad una conservazione al freddo, considerando le troppe manipolazioni che essa comporta. La deformazione dei supporti, che si può verificare durante una rapida asciugatura, può essere diminuita con un'asciugatura più lenta o addirittura ponendo i documenti in forme di contenimento meccaniche. La disidratazione è il modo migliore di procedere e si devono usare grandi deumidificatori industriali che permettono il trattamento di grandi quantità di materiale. Questo metodo evita le troppe manipolazioni, il ricorso a cicli di congelamento – decongelamento e riduce anche la contaminazione crociata.

Attraverso l'uso del congelamento (o freezing) si possono combattere anche le infestazioni da insetti; sono noti in letteratura diversi metodi di procedere che partono dal presupposto che una temperatura di -18°C uccide gli insetti. Ampie oscillazioni di temperatura per determinati periodi di tempo provocano anche la distruzione delle uova. Se per uccidere gli insetti sono richieste basse temperature, per evitare la loro riproduzione e sviluppo si può regolare la temperatura al di sotto dei +5°C (tra i +5 e +10°C infatti alcune specie si sviluppano molto lentamente e se ne può controllare la crescita).

Alcuni esperimenti hanno dimostrato che un singolo congelamento a -30°C per 48 ore può essere efficace, e questa temperatura può essere raggiungibile facilmente anche con un congelatore di tipo domestico. È fondamentale, però, il controllo e il monitoraggio della temperatura ponendo dei rilevatori nel cen-

---

[3] Spora prodotta nella fase asessuale di Ascomiceti, Basidiomiceti e Funghi Mitosporici.

tro dell'oggetto in modo da controllare che il freddo raggiunga le parti più interne, specie se l'oggetto è di grandi dimensioni. Il fenomeno della condensazione si può evitare semplicemente mettendo l'oggetto in buste di polietilene e facendo fuoriuscire l'aria dal sacchetto.

A completamento dell'argomento, si può citare il metodo del "Vacuum freeze-drying" che consiste nell' asciugatura sotto vuoto dei materiali congelati; con tale procedimento tutta l'acqua passa dallo stato solido a quello di vapore (temperature comprese tra i -20°C e i -40°C); a causa della forte disidratazione, è necessario comunque che passi del tempo prima che i materiali riacquistino la loro flessibilità. Un materiale che può subire particolari danni, come la perdita della flessibilità, con tale metodo è la pergamena.

Le microonde. – Un cenno a parte sui metodi fisici meritano le microonde, in quanto nel campo di applicazione della loro metodica sono necessarie delle considerazioni.

Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche ad alta lunghezza d'onda, ma poco energetiche.

L'asciugatura tradizionale provoca l'evaporazione dell'acqua attraverso effetti indiscriminati sull'acqua e sulla carta. L'energia delle microonde agisce sulle molecole d'acqua superficiali eliminandole senza elevarne eccessivamente la temperatura e soprattutto non intaccando l'acqua interna di legame della carta. Ciò è dovuto alla altissima frequenza di tale tipo di onde e alla bassa energia sprigionata che non è in grado di ionizzare la struttura della materia.

L'azione delle microonde è dovuta al calore da loro generato come effetto indotto; tale metodo è attuato nell'industria alimentare, a livello sperimentale, su materiali in cui è possibile raggiungere temperature che uccidono i microrganismi.

Studi recenti, anche condotti di recente nel nostro istituto indicano una efficacia di azione delle microonde contro gli insetti (le uova risultano più resistenti), mentre per i microrganismi l'efficacia è limitata alle sole strutture vegetative (ife) in quanto le spore risultano più resistenti alle radiazioni.. Nel campo della conservazione dei beni culturali va fatta particolare attenzione a non superare determinate temperature (T< 60-70°C) per non danneggiare il supporto; la carta e la pergamena si alterano in maniera irreversibile con i valori di temperatura che sono necessari invece per distruggere le spore dei microfunghi e le uova degli insetti, (strutture notoriamente molto resistenti). Sono necessarie quindi ulteriori verifiche e studi più approfonditi per stabilire l'efficacia

delle microonde come mezzo disinfettante, restando tuttavia valido come sistema di asciugatura. È comunque utilizzabile come metodo di disinfestazione applicato a strutture lignee in quanto queste presentano una maggiore resistenza al calore.

Metodi chimici. – L'impiego di sostanze chimiche nei trattamenti di disinfezione e disinfestazione risulta allo stato attuale delle conoscenze e della sperimentazione, l'unico mezzo che dia risultati degni di nota. (Tabella 4)

Utilizzo delle sostanze chimiche

Tipo di sostanza	Uso
Solida	Contro insetti striscianti e roditori
Liquida	Contro insetti xilofagi
Gassosa	Di grande versatilità d'uso

Tabella 4: Schema di utilizzo delle sostanze chimiche

Il biocida [4] deve essere efficace contro gli agenti microbiologici ed entomologici contemporaneamente e soprattutto deve avere un'azione contro le forme quiescenti e resistenti come le spore fungine o le uova d'insetti; il biocida deve avere uno spettro d'azione ampio, cioè essere efficace verso il maggior numero di organismi.

L'impiego delle sostanze chimiche dipende dal tipo di organismo da combattere e dal tipo di materiale da trattare (Vedi tabella 5). Ad esempio, i prodotti solidi sono prevalentemente utilizzati nella lotta agli insetti striscianti, come ad esempio pesciolini d'argento e pidocchi dei libri e, tra gli organismi superiori, i roditori; i prodotti liquidi, invece possono essere usati per combattere gli insetti xilofagi (tarli).

Nel campo della conservazione del materiale archivistico, i prodotti più comunemente utilizzati sono quelli gassosi. Le sostanze gassose, infatti, rispondono meglio ai requisiti richiesti per un idoneo trattamento biocida sia di disinfezione che di disinfestazione. Le sostanze gassose hanno un maggiore spettro d'azione, una più alta capacità di penetrazione e una minore reattività con i materiali e per il loro uso necessitano di una metodologia di intervento che consiste nella immissione di gas in autoclave o in volumi di aria li-

[4] Sostanza chimica utilizzata per eliminare la crescita di specie biologiche indesiderate. Tale termine, evidenzia solo l'azione tossica contro le specie da eliminare.

mitati; in questo modo essi non si degradano alla luce (fotodegradazione), non volatilizzano e non subiscono trasformazioni chimiche se non la reazione che si innesca all'interno della cella di disinfezione. Considerando però che tali prodotti hanno sicuramente un alto grado di tossicità, il loro impiego deve essere valutato con molte precauzioni.

La scelta va fatta essenzialmente in funzione del tipo di biodeteriogeno presente considerando il substrato, il suo stato di conservazione, e l'entità e diffusione dell'attacco biologico.

Nel caso, ad esempio, di infestazioni di termiti nelle fondamenta di edifici, possono essere eseguite iniezioni di gas sotto pressione nel suolo.

I trattamenti con gas tossici si effettuano in autoclavi dove si può modificare la pressione per agevolare la penetrazione del gas, camere di fumigazione o altri ambienti perfettamente sigillati (talvolta creati in ambienti mediante fogli di polietilene), da personale specificatamente addestrato.

Le sostanze gassose più utilizzate nella cura dei documenti sono: l'aldeide formica, il bromuro di metile e l'ossido di etilene.

Esistono inoltre sostanze di uso più limitato, che trovano applicazione in campi ristretti della conservazione di materiali: il fluoruro di solforile, il paradiclorobenzolo, l'acido cianidrico il timolo.

Il **fluoruro di solforile** è un gas privo di odore e colore che viene utilizzato come fumigante per trattare oggetti lignei attaccati da termiti o da altri insetti; mostra una debole attività contro le uova di insetti, il suo uso però è scarso in quanto è irritante per le vie respiratorie.

L'acido cianidrico, nonostante la sua elevata tossicità, è ancora impiegato in alcuni paesi per fumigazioni su grande scala negli edifici storici contenenti oggetti lignei. Come controindicazioni, oltre all'elevato rischio tossicologico, va ricordato anche che si possono deteriorare gli oggetti metallici. Si può attenuare questo effetto riducendo l'umidità relativa al di sotto del 30%.

Il timolo è stato ampiamente utilizzato come biocida nelle biblioteche ed archivi, mediante applicazione a pennello o come vapore. I test relativi alla sua efficacia danno risultati contrastanti: talvolta in letteratura viene riferita un'elevata attività antibatterica e una bassa attività antifungina e talvolta il contrario. Il timolo può dare luogo ad una leggera azione irritante e allergenica, presenta una moderata tossicità per inalazione o ingestione e pertanto va evitata l'esposizione degli operatori. Particolare cautela va posta in campo archivistico perché il suo uso può indebolire le pergamene. Inoltre è soggetto a fotoossidazione, cioè ha una reazione chimica se esposto alla luce, con conseguente ingiallimento dei supporti, sebbene i residui siano parzialmente rimovibili con acetone.(Vedi tabella 5)

AGENTE CHIMICO	USO IN ATMOSFERA CONTROLLATÀ	ATTIVITÀ' INSETTICIDA	ATTIVITÀ MICROBICIDA	LIMITI DI APPLICAZIONE
ANIDRIDE CARBONICA	SI	SI	NO	Elevate concentrazioni (60%); T= 21°C per 4 giorni. Minori concentrazioni (35%); T=21°C per 7 giorni
OSSIGENO	SI	SI	NO	Ridotte concentrazioni (0,42%); T=30°C UR=65-70% per 7-21 giorni
GAS INERTI: AZOTO, ELIO	SI	SI	NO	Elevate concentrazioni Azoto=(250ml/mc); T= 30°C U.R. =35% per 20 giorni
ALDEIDE FORMICA		NO	SI SOLO BATTERI	Danneggia i materiali proteici
BROMURO DI METILE		SI	NO	Sostanza in via di eliminazione (entro il 2005). Si formano mercaptani che conferiscono cattivo odore a pergamena e cuoio
OSSIDO DI ETILENE		SI	SI	Uso in cella di disinfezione. Rende la pergamena più sensibile agli attacchi microbici.
FLUORURO DI SOLFORILE		SI	NO	Arreca danni alla cellulosa, ai materiali proteici e ai colori. Reagisce con i metalli.
PARADICLORO-BENZOLO		SI	NO	Causa ingiallimento della carta, sbiadimento degli inchiostri e dei pigmenti dei cuoi.
TIMOLO		NO	SI	Causa ingiallimento della carta e rammollimento dei cuoi e degli adesivi.

Tabella 5: da F. GALLO, *Il biodeterioramento di libri e documenti* (modificata).

Aldeide formica. – È usata come conservativo, battericida ed intermedio chimico in molti ambiti. I dati sono scarsi e contrastanti riguardo la sua attività fungicida per il limitato spettro d'azione e per l'inattività sulle forme quiescenti come le spore; inesistente o quasi è la sua azione insetticida. In campo archivi-

stico trova applicazione, solo come battericida e comunque, dato lo scarso potere di penetrazione, è necessaria, la ventilazione forzata o la disposizione a ventaglio dei volumi per permettere al gas di svolgere la propria azione. L'impiego è limitato ai materiali cartacei poiché, dato il suo forte potere riducente, reagendo con le proteine, rende rigide le pergamene e la pelle. L'azione nociva sulla carta consiste nella riduzione della resistenza e in un leggero ingiallimento.

L'efficacia del trattamento dipende in ogni caso dalla concentrazione dell'aldeide formica, dai tempi di esposizione del materiale sottoposto a cura e dai valori di temperatura e umidità relativa. L'azione disinfettante della formaldeide è infatti strettamente legata al valore di umidità relativa che deve essere mantenuto a valori non inferiori al 50%; (l'aldeide formica infatti agisce solo se legata a molecole d'acqua sotto forma di formalina). Da un punto di vista tossicologico ha potere irritante per la pelle, per gli occhi e per le vie respiratorie ed è tossica per inalazione, per ingestione e per contatto.

Bromuro di metile. – Questo gas è percettibile all'olfatto, con odore simile al cloroformio e all'etere, solo a concentrazioni elevate e pericolose per l'uomo. È utilizzato in agricoltura come pesticida e nell'industria chimica come intermedio di sintesi e come solvente. Ha una documentata azione insetticida, mentre l'attività fungicida è meno sicura.

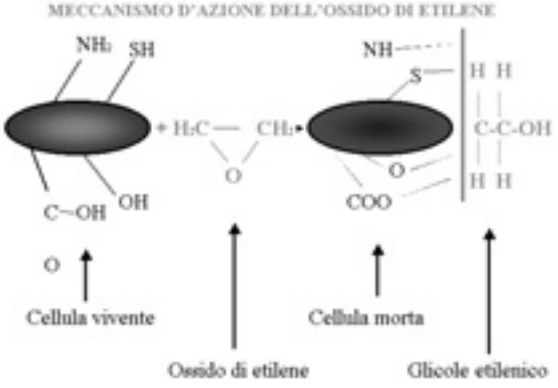
È necessario, durante il trattamento, il controllo della concentrazione, dei tempi di esposizione e dei parametri termoigrometrici. A basse temperature diminuisce la capacità di penetrazione del gas e, di conseguenza, diminuisce l'assorbimento del gas da parte degli insetti per il rallentamento dell'attività respiratoria. Come insetticida è considerato un veleno irritante, ossia che non provoca una morte immediata neanche a concentrazione elevata (esso in presenza di umidità sviluppa acido bromidrico che può reagire con supporti vari, ad esempio agisce come ossidante di strutture sulfidriliche). Il bromuro di metile rientra tra le sostanze altamente tossiche per inalazione e l'assorbimento avviene anche per via cutanea, gastrointestinale e attraverso la mucosa orale.

Il bromuro di metile trova impiego sia in celle sia in ambiente. Nei trattamenti in ambiente la penetrazione in strutture lignee, ad esempio, può essere minore se queste sono dipinte o laccate e se i fori provocati da insetti xilofagi sono ostruiti da polvere di rosura.

Quando si opera nei locali di conservazione per combattere sia gli insetti bibliofagi che xilofagi, vengono adoperati teli di plastica impermeabili (ad esempio costituiti da polietilene o da films plastici di recente sintesi che permettono di ridurre il dosaggio del gas con benefici molteplici per la salute e per l'ambiente e migliore effetto fumigante) per creare ambienti ridotti ed a tenuta in cui immettere il gas. L'uso di questo gas è sconsigliato per il trattamento

di fotografie mentre il cuoio e la pergamena, se trattati con questo gas, assumono un odore sgradevole a causa della formazione di mercaptani. Per avere un'azione disinfestante le condizioni di impiego sono 20-64 g/mc, una temperatura di 16-18°C per 16-72 ore. Si deve comunque ricordare che l'uso di questo gas nei prossimi anni sarà definitivamente messo al bando perché annoverato tra le sostanze che danneggiano la fascia di ozono.

Ossido di etilene. – Questo gas si trova allo stato fisico sia come gas che come liquido. Sotto forma gassosa è percettibile all'olfatto solo a concentrazioni elevate. È utilizzato in campo agricolo ed industriale come pesticida, come sterilizzante di derrate alimentari, di prodotti cosmetici, di farmaci, di materiale biomedico e come prodotto intermedio di sintesi. L'azione sterilizzante di questo gas consiste nella denaturazione della membrana cellulare dei microrganismi, ed anche delle cellule di organismi come gli insetti (Figura 1). Tali caratteristiche lo rendono particolarmente adatto per gli interventi presso archivi, biblioteche, considerando anche la reattività nulla o estremamente trascurabile con i vari tipi di supporto, peculiarità questa non presente negli altri gas. L'aldeide formica, ad esempio, non può essere usata per le pergamene dato che interagisce con i ponti disolfuro delle proteine come il collagene, che è il costituente del materiale membranaceo, provocandone il degrado.



Meccanismo d'azione dell'ossido di etilene

In campo fotografico, l'ossido di etilene non provoca l'alterazione dei fototipi in bianco e nero e a colori, ma non si deve utilizzare per i documenti storici che hanno come supporto il nitrato in quanto il gas produce un restringimento del supporto.

Essendo l'ossido di etilene un gas altamente infiammabile ed estremamente tossico, viene utilizzato solo in sistemi chiusi dette celle di autoclavi o celle di sterilizzazione.

Importante ai fini di un valido trattamento è il controllo, oltre che della concentrazione del gas e del tempo di esposizione dei documenti, della temperatura, in quanto influenza in maniera significativa i parametri precedenti, e dell'umidità relativa, che influenza invece lo stato chimico dell'ossido di etilene.

La temperatura di esercizio deve essere compresa tra i **20 e i 30°C,** valori inferiori non permettono una buona attività del gas, mentre valori superiori non sono attuabili perché danneggerebbe i supporti di nostro interesse (il materiale ospedaliero è per la maggior parte vetro e plastica per cui temperature maggiori non provocano danni); parallelamente, l'umidità relativa deve essere compresa tra il **50 e il 60%**. A valori di U.R. inferiori a questi, i microrganismi tendono a diminuire l'attività vitale, e le spore non idratate sono sensibilmente più resistenti, il contenuto percentuale d'acqua della carta scende a valori troppo bassi (al di sotto del 7%) e il gas non riesce a penetrare e a svolgere la sua azione; a valori maggiori, l'ossido di etilene reagisce con le molecole di acqua e forma un composto inattivo che è il glicole etilenico.

Un aspetto molto importante dell'uso di questo gas è quello che riguarda la sua miscela d'uso; l'ossido di etilene è un gas che non può essere usato da solo perché è esplosivo, va quindi miscelato opportunamente con un gas inerte che può essere anidride carbonica, freon o azoto. A partire dal 1993 la legge "Misure a tutela dell'ozono stratosferico e dell'ambiente" ascrive fra le sostanze lesive anche il Freon 12 il quale è stato comunemente usato nelle miscele di questo gas anche per motivi economici. Attualmente è stato sostituito con l'anidride carbonica per ottenere miscele sicure in tutti i rapporti con l'aria.

I parametri di sterilizzazione per il gas ossido di etilene miscelato con anidride carbonica sono i seguenti:

Temperatura di esercizio	**20-30°C**
Umidità relativa	**50-60%**
Umidità della carta	**6-8%in peso**
Gas in miscela	**CO_2**
Concentrazione del gas	**240 g/m^3**
Tempo di permanenza nell'autoclave	**> 44 ore**
Lavaggi d'aria	**Non inferiori a 10**

Tabella 6: Condizioni di utilizzo del gas ossido di etilene nei trattamenti di disinfezione.

Rispetto all'uso meno recente del Freon 12, la miscela contenente anidride carbonica deve permanere più a lungo nell'autoclave a contatto con il materiale da sterilizzare, in quanto essa rallenta la penetrazione del gas sterilizzante e quindi aumenta i tempi complessivi di permanenza nella cella. Un cenno importante meritano i cosiddetti lavaggi di aria da effettuarsi prima dell'apertura della cella per eliminare la maggior parte del gas che deve essere comunque abbattuto prima di essere disperso. Recenti studi raccomandano un desorbimento prolungato del gas da parte del materiale in quanto esistono diversi gradi di assorbimento da parte dei supporti e una cessione più o meno lenta. Mediamente, dieci "lavaggi di aria" allontanano dai supporti la maggior parte dei residui; recenti lavori sperimentali hanno però dimostrato che i residui tendono a permanere su carta di nuova stampa, frammenti di legno e pellicole fotografiche, nonché su scatole e i tubi di cartone.

In assoluto il cuoio, le pelli, il vinile dei supporti sonori e i materiali plastici in genere trattengono molto a più lungo di tutti i residui del gas. Il migliore accorgimento resta quindi quello di aumentare il più possibile l'aerazione dopo ogni trattamento. Un problema comunque ancora da risolvere è di trovare una metodologia soddisfacente che blocchi la reattività del gas dopo il trattamento o delle sostanze da esso derivate come il glicole etilenico.

Uso di gas in atmosfere modificate. – Al fine di eliminare infezioni e infestazioni che attaccano i materiali conservati, in alternativa alle tecniche convenzionali di fumigazione, si è recentemente valutata la possibilità di impiegare gas inerti, quali l'azoto, in condizioni di bassa umidità relativa, anidride carbonica, ossigeno, elio e azoto emessi a varie concentrazioni in atmosfera controllata.

Il vantaggio principale di questo metodo è che tutti questi gas fanno parte della miscela di aria che si respira. Tutte le altre sostanze usate sono di sintesi e comunque hanno un'azione tossica nei confronti di tutte le forme di vita. L'uso dell'anidride carbonica può considerarsi ambientalmente accettabile dato che è un prodotto di processi di fermentazione. Non crea danni ai supporti per la sua bassa reattività ed ha una buona penetrazione per il suo basso peso molecolare.

Quindi, variando la concentrazione dei gas presenti nell'atmosfera e operando a determinate condizioni di temperatura, umidità e pressione si può favorire o ostacolare lo sviluppo delle diverse forme viventi. Tale tecnica è ormai largamente utilizzata, soprattutto nei paesi stranieri, come metodo di

disinfestazione, mentre è in fase di sperimentazione il suo utilizzo come metodo di disinfezione. Eliminando l'ossigeno, normalmente presente nell'aria ad una concentrazione del 20%, per un periodo di circa trenta giorni in particolari contenitori, si impedisce la respirazione degli insetti e quindi se ne provoca la morte in tutti gli stadi vitali (uovo, larva, adulto). I contenitori possono essere "bubbles" o contenitori confezionati su misura tramite speciale film plastico multistrato a barriera di gas. All'interno dei contenitori, l'aria viene aspirata e vengono immessi azoto o anidride carbonica in concentrazioni diverse e a condizioni termoigrometriche stabilite.

La tecnica offre i seguenti vantaggi:

- non danneggia i materiali;
- non determina problemi di sicurezza e di impatto ambientale, in quanto non utilizza prodotti tossici;
- può essere utilizzata direttamente nei locali di conservazione dei documenti, senza eccessivi spostamenti;
- ha modalità operative semplici e veloci;
- non richiede licenze agli Organi competenti, in quanto non utilizza sostanze tossiche.

Il problema più importante da risolvere sono i tempi di permanenza del gas all'interno in relazione al tipo di organismo e, nel caso di insetti, anche delle diverse specie.

Una temperatura di 20°C uccide la maggior parte degli insetti in una miscela di gas composta per il 60 % di anidride carbonica oppure del 99,5% di azoto per un periodo di tempo di due settimane. L'eccezione tra gli insetti è l'Anobium punctatum che tollera normalmente alti livelli di anidride carbonica e si può uccidere solo con un'esposizione minima di quattro settimane a questo gas ad una temperatura di 20°C.

Per quanto riguarda le applicazioni di tali metodiche ai microrganismi, principalmente microfunghi, bisogna ricordare le loro particolari esigenze rispetto agli organismi superiori come gli insetti. Difatti, l'ossigeno è richiesto per la respirazione ossidativa essenziale per la germinazione e la crescita dei conidi, ma nei microfunghi si verifica anche la respirazione anaerobica: essa dà prodotti di fermentazione come acido lattico oppure alcool.

Dai dati in letteratura si evince che molti conidi fungini crescono a basse concentrazioni di ossigeno come lo 0,25%. Ciò che si deduce anche da tali lavori è che, in condizioni di anossia, alcuni microfunghi non producono spore, conidi, tossine o pigmenti e la loro crescita vegetativa è notevolmente ridotta. I migliori risultati si sono ottenuti con il 100% di azoto (Serafini et al. 1980 e Di Maggio 1980). Il problema è però che le spore possono

sopravvivere e rimanere vitali per molti anni (Brokenhof 1989). Un altro concetto evidente dalla letteratura è che la concentrazione di anidride carbonica è richiesta per la germinazione di un certo numero di specie di microfunghi ma è inibitoria per altre. Le ricerche sull'utilizzo di queste atmosfere modificate applicate alle infezioni fungine sono tuttora in corso.

MARIA CARLA SCLOCCHI

BIBLIOGRAFIA

O.P. AGRAWAL-S. DHAWAN, *Control of biodeterioration in museums*, Technical note 2, Governement of India Press, New Dehli, 1985, pp. 1-16.
Aerobiologia e beni culturali. Metodologie e tecniche di misura, Fiesole (FI), Nardini Editore, 1998.
H.G. BACHMANN, *Prevention of biodeterioration of wooden objects of art influence of fumigation with hydrocyanic acid on associated metals*, in «Studies in Conservation», 26, 1981, pp. 111-118.
G. CANEVA-M.P. NUGARI-O. SALVADORI, *La biologia del restauro*, Firenze, Nardini editore, 1994.
Il controllo del degrado biologico, Fiesole (FI), Nardini Editore, 1996.
V. DANIELS-D. BOYD, *The yellowing of thymol in the display of prints*, in «Studies in Conservation», 31, 1986, pp. 156-158.
M.L. FLORIAN, *Heritage Eaters.Insects & Fungi in Heritage Collections,* James & James (Science Publishers) Ltd, 1997.
S. GRAVESEN-J.C FRISVALD-R.A SAMSON, *Microfungi,* Munksgaard 1994.
H. MORI-H. ARAI, *Biodeterioration of wooden cultural properties and its control*, in *Conservation of Wood, Int. Symp. Conservation of Cultural Property*, Tokyo, 1978, pp. 1-16.
A.H.S. ONIONS-D. ALLSOPP-H.O.W. EGGINS, *Smith's Introduction to Industrial Mycology*, Edward Arnold, London 1985.
D. PINNIGER, *Insect pest in Museums* , Archetype, 1994.
J.I. PITT, *Food spoilage and biodeterioration*. in *Biology of conidial fungi*, Vol 2, Eds G.T. COLE and B. KENDRIK, Academic Press. London 1980.
J.I. PITT-A.D. HOCKING, *Fungi and Food Spoilage* , Academic Press Australia, 1985.
I. SADURSKA-R. KOWALIK, *Protection of parchment against microflora*, in "Annuario Scuola Speciale Archivisti e Bibliotecari Università di Roma" anno IX (1-2), 1969, pp. 51-60.
A.B. STRZELCZYK, *Stone-Microbial biodeterioration; painting and sculptures*, in *Economic microbiology* vol 6, a cura di A.H. ROSE, Academic Press, London, 1981
Microbial control by low oxygen and low relative humidity environment, in «Studies in Conservation», 35, 1990, 222-230.
N. VALENTIN, *Insect eradication in museums and archives by oxigen replacement, a pilot project* on 9th Triennal Meeting Dresden, German Democratic Republic 26-31 August 1990.